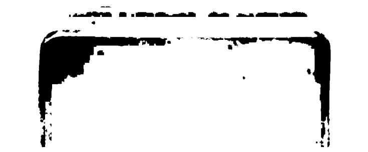

UC-NRLF
B 3 088 003



IX. Band. Ausgegeben im August 1910. Heft 1.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

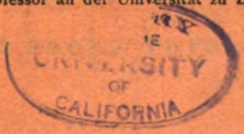
unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.





1910

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraſse 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—, nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.
Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Probstheida,** Hauptstraße 6.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

BAND IX.

Mit sechs Tafeln.



Leipzig, 1911.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt des IX. Bandes.

(August 1910—Juli 1911.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 1.

Das Parallax-Problem.

Von
G. O. 't Hooft.

Mit 8 Figuren.

Die Parallax-Photographie ist eines der modernsten und dankbarsten Systeme der Stereoskopie.

Ich habe selbst bereits seit 1905 eifrig dieses interessante Verfahren in Anwendung gebracht, während es sich im allgemeinen meines Erachtens noch viel zu wenig Freunde erworben hat.

Mein Aufsatz bezweckt somit, ein regeres Interesse für die Parallax-Stereogramme zu erwecken, indem er die Probleme einem weiteren Kreise zugänglich zu machen sucht. Gleichzeitig bin ich in der Lage, die Beschreibung einer Parallax-Kamera eigener Erfindung hinzuzufügen, die uns in den Stand setzt, durch Reproduktionsverfahren jedes Stereonegativ unmittelbar zu einem Parallax-Stereogramm umzuarbeiten. Dies ist von größter Wichtigkeit, weil die Parallaxe nach System Ives, mit exzentrischem Diaphragma aufgenommen, nur mit einer großen Atelier-Kamera verfertigt werden können, so daß von Aufnahmen draußen in der freien Natur keine Rede sein kann.

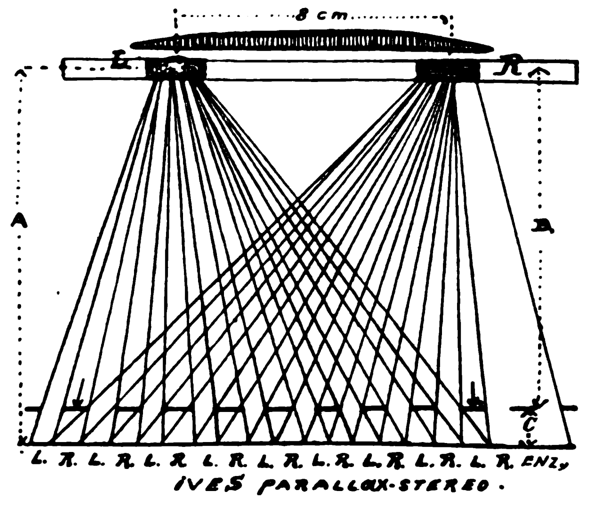
Das Parallax-Stereogramm, welches uns bei unseren Experimenten zur eigenen Anfertigung als Vorbild diente, war ein von den Herren Bispinck und Schram aus Amerika mitgebrachtes Exemplar. Ich hatte selbst das Vergnügen, die Experimente gemeinschaftlich mit Herrn Schram auszuführen, und nach vielen Enttäuschungen gelang es uns schließlich ausgezeichnete Resultate zu erzielen.

Der überraschende Effekt des Parallax-Stereogrammes besteht darin, daß man ohne Benutzung eines Stereoskops die flache transparente Platte in prachtvoller Plastik erblicken kann, wenn man in gewisser Entfernung in richtiger Weise davor Stellung nimmt. Auch ist es möglich, manche hervorragenden Gegenstände aus der Platte hervorragen zu lassen. Der Stereo-Effekt findet statt durch

die Benutzung eines senkrechten Linienrasters, wodurch jedes Auge sein eigenes Bild vor sich sieht.

Worauf nun die stereoskopische Wirkung eines solchen Rasters beruht, erhellt aus nebenstehender Kreuzlinienzeichnung (Figur 1). Oben sieht man den Durchschnitt eines Objektivs von 10—12 cm Durchmesser. In das Objektiv schiebt man ein exzentrisches Diaphragma, dessen Öffnungen *L R* eine gegenseitige Entfernung von 8 cm haben.

Unten sieht man die gestrichelte Linie, den Durchschnitt des Rasters darstellend; dahinter nach einem Zwischenraum von 1 mm



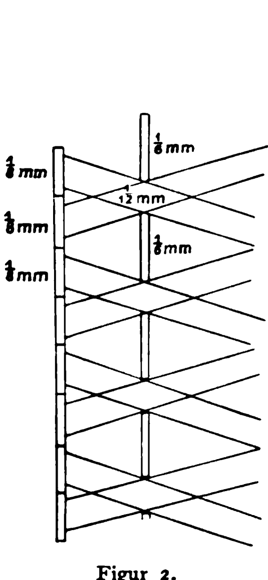
Figur 1.

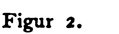
die photographische Platte. Nun kann man sich davon überzeugen, daß die beiden Lichtbündel kreuzweise dermaßen durch das Raster fallen, daß wir bei jedem zweiten auf der Platte einen Strich vom linken zum rechten Bild nebeneinander erhalten. Ohne Raster erhielte man zwei Stereobilder aufeinander, die man nie wieder entwirren könnte. Durch die Wirkung des Rasters erlangen wir aber einige hundert Male, in feine Linien verflochten, abwechselnd ein rechtes und ein linkes Bild.

Betrachten wir die Linienzeichnung auf Figur 1, und denken wir uns unten die entwickelte und ausgearbeitete Platte; oben, an der Stelle der Diaphragmaöffnungen, denken wir uns die Augen. Nun zeigt die Linienzeichnung uns, daß jedes der Augen ein eigenes Bild erhält, da wir kreuzweise durch das Raster hindurchblicken,

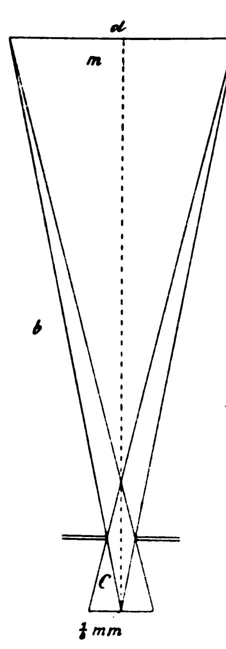
während auf der Platte die beiden Stereobilder durcheinander fallen. Hierdurch kommt also das Relief zustande. Das ist in der Hauptsache das Prinzip der Parallax-Stereogramme. Wenn wir jetzt Einzelheiten betrachten, so sehen wir, daß die Parallax-Stereos komplizierter sind, als es anfangs den Anschein hat.[1])

Es zeigte sich uns bald, daß das Raster von Ives Linien von ungleicher Breite besaß. Daraus geht also hervor, daß ein negatives originales Raster benutzt wurde mit dünnen schwarzen Linien und





Figur 2.



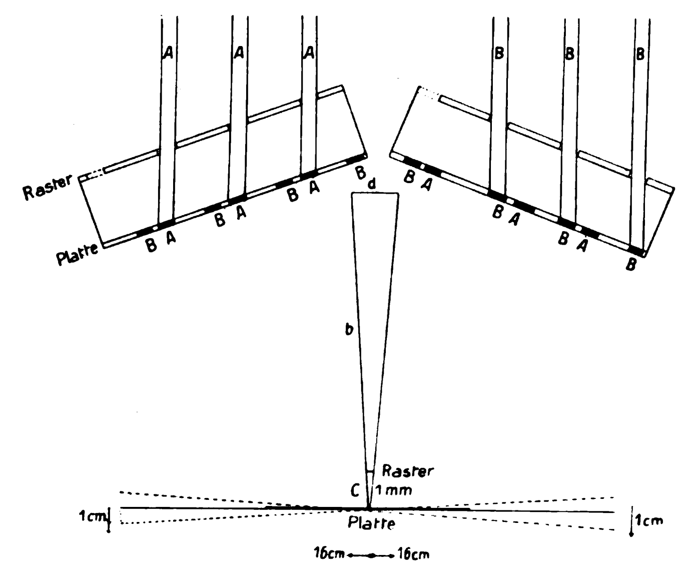
Figur 3.

breiten Transparentlinien. Als Aufnahme- und Betrachtungsraster dienen nur Positiv-Rasterabdrücke.

Die Firma Haas in Frankfurt wurde mit der Herstellung eines Negativrasters beauftragt, bei der auf 1 mm vier schwarze und vier transparente Linien liegen. Die schwarzen Linien sind 1—12 mm, die transparente 1—6 mm breit. Figur 2 zeigt, wie die Lichtstrahlen durch 1 mm langes Oberflächenstück des in 8 ungleiche Teile geteilten Positivrasters, auf die photographische Platte fallen.

[1]) Von der älteren Literatur verweise ich auf: Estanave, Revue des Sciences Phot., 1906, 65; Kahler, Phot. Rundschau, 1906, 196; A. H. Schram, Lux, 1905, 1. Juli.

Wir wollen unsre Berechnung derart anstellen, als ob ein Oberflächenstück der photographischen Platte von 1 mm Länge in 8 gleiche Teile geteilt wird. Hierdurch erreichen wir, daß auf je 1—8 mm der Platte eine Linie von 1 – 12 mm abgebildet wird. Bei Benutzung von Diaphragmen eines gewissen Durchmessers könnte sich nämlich ein Fehler geltend machen: daß nämlich durch Linienerweiterung ein Zusammenwachsen der Linien stattfände. Dieser Fehler kommt nicht vor bei der Benutzung eines ungleich geteilten Rasters mit Diaphragmen, deren Durchmesser $1\,{}^1/_2$ cm



Figur 4.

nicht überschreitet. Damit die gegenseitige Distanz der Bildstreifen 1—8 mm nicht überschreitet, muß ein gewisser Abstand zwischen Raster und Platte eingehalten werden, der nach Figur 3 sich in erster Annäherung — da der Abstand *b* des Rasters von der Diaphragmaebene groß ist im Vergleich zum Abstand *d* der Diaphragmamitten und zur Entfernung *c* des Rasters von der Platte — aus der Gleichung ergibt:

$$c = \frac{1-8\,b}{d}.$$

Der aus dieser Gleichung gefundene Abstand wird durch ein Kartonrändchen entsprechender Dicke zwischen Raster und Platte eingehalten.

Bei der Anwendung der oben beschriebenen Methode Ives brachte die Verwendung eines großen Apparates mit großem Objektiv Schwierigkeiten mit sich. Dieses vermeidet die Erfindung des Herrn L. Schram, nämlich die Anwendung einer Parallax-Kamera mit drehbarem Hinterstück, welche direkte Parallax-Aufnahmen ermöglicht (siehe die Juli-Lieferung 1905 der holländischen Zeitschrift Lux). Aus Figur 4 kann man sich überzeugen, daß durch Umschwenken des Hinterstücks der Kamera dieselbe Kreuzung der Lichtbündel entsteht wie beim Arbeiten mit exzentrischem Diaphragma. Die erste Aufnahme finde z. B. statt, indem man das Hinterstück nach links dreht, bei der zweiten Aufnahme *B* wird die Kamera um die Augendistanz verschoben und das Hinterstück nach rechts gewendet. Der Winkel, um den das Hinterstück gewendet werden muß, ergibt sich, wie Figur 4 erkennen läßt, aus der Beziehung

$$\sin \varphi = \frac{d}{b}\,.$$

Sind $d = 80$ mm, $b = 640$ mm, also $c = 1$ mm, so befestigt man am Hinterstück der Kamera ein Brettchen von 32 cm, das 16 cm nach rechts und 16 cm nach links über die Drehachse hinausragt; die Abweichung nach hinten rechts und links muß je 1 cm betragen. Während beim System Ives mit exzentrischem Diaphragma die Distanz zwischen Raster und Platte wegen der Änderung des Abstandes vom Punkt M (Figur 3) variiert werden müßte, ist dies nicht der Fall beim Arbeiten mit drehbarem Hinterstück. Bei jeder Entfernung zwischen Objektiv und Platte kann die Entfernung zwischen Raster und Platte dieselbe bleiben. Bei exzentrischem Diaphragma wird der Winkel sich stets ändern durch Modifizierung der Brennpunktentfernung, da die Diaphragmaöffnungen stets 8 cm auseinander bleiben. Bei einer Kamera mit drehbarem Hinterstück werden, bei gekürzter Entfernung zwischen Objektiv und Raster, die Diaphragmaöffnungen (Besichtigungspunkte) sich einander also stets nähern und der Winkel *C ad F* somit unverändert bleiben (Figur 8). Die Distanz zwischen Raster und Platte wird also nur durch stärkere oder geringere Wendung modifiziert. Der geschilderten Methode fügte ich eine neue Anwendung hinzu: Die Anfertigung von Parallax-Stereogrammen auf dem Wege der Reproduktion. Die Vorzüge sind folgende: Die Methode Ives eignet sich des großen Apparates wegen nicht zur Landschaftsphotographie und zu Momentaufnahmen. Durch Reproduktionsverfahren kann man jedoch von

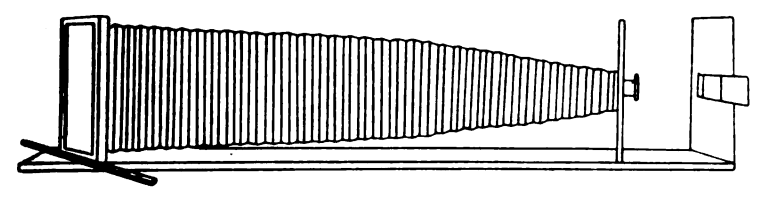
jedem gewöhnlichen Stereonegativ ein Parallax-Stereogramm anfertigen. Beim System L. Schram entsteht ein Negativ, das man als Positiv abdrucken muß. Bei vergrößernder Reproduktion entsteht unmittelbar ein Positiv, über das man ein positives Raster zu befestigen hat. Die Landschaftsaufnahme (Figur 5) zeigt ein mittels



Figur 5.

der Reproduktions-Parallax-Kamera hergestelltes Bild. Die Beschreibung dieser in Figur 6 abgebildeten Kamera ist folgende: Das Unterstück ist ein Brett von $^1/_2$ m zu 1,30 m. Vorn am Brett ist eine hervorstehende Wand mit Öffnung 8 × 8 cm, um abwechselnd die Bildhälften des Stereonegativs vorzuschieben. Die Kamera ist 13 × 18, während der Balg eine Länge von 1 m hat. Die 13 × 18 Linse arbeitet durch Abschrauben der Hinterlinse vergrößernd von 8 × 8 zu 13 × 18, in einer Entfernung von ungefähr 64 cm zwischen

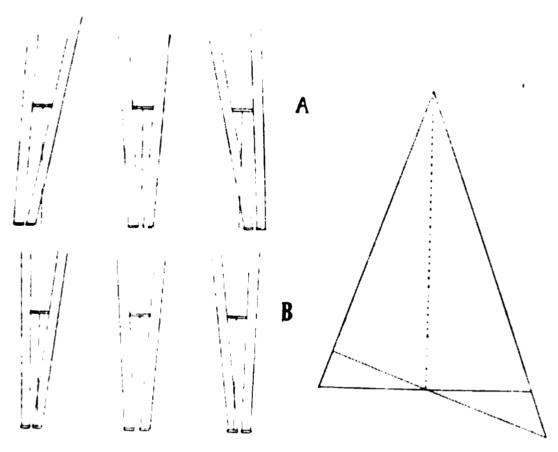
Raster und Objektiv. Das Hinterstück ist drehbar auf der Achse der photographischen Platte. Die Kassette ist folgendermaßen eingerichtet: Das Positiv-Raster ist in einer Kassette 13 × 18 ohne Zwischenwand angebracht. Auf dem Raster ist ein Kartonrändchen von genau 1 mm Dicke befestigt. Hierauf kommt eine an der Rückseite mit schwarzem Gummituch versehene Transparentplatte. Bevor man die Kassette schließt, schiebt man, um fest anzudrücken, rechts und links eine schwach gebogene Stahlfeder auf die Randseite der Platte (nicht in der Mitte, zur Verhütung des Durchbiegens der Platte). Die beiden Hälften des Stereonegativs werden nacheinander aufgenommen, und das Hinterstück der Kamera in obenerwähnter Weise gewendet. Die Expositionsdauer war ungefähr 25 Sek., mit einem Diaphragma von 11 mm Durchmesser. Nach der Entwicklung hat man sofort ein Positiv (Figur 5); auf dieses kommt ein Kartonrändchen von 1 mm und darauf befestigt man das Besich-



Figur 6.

tigungs-Positivraster. Beim Einstellen auf dem Mattglas kann man die Verschiebung des Stereonegativs zuvor derart regeln, daß zwei übereinstimmende Bildpunkte übereinanderfallen. Bei übereinstimmenden Bildpunkten auf dem Vordergrund wird alles was dahinter liegt zurückweichen. Bei übereinstimmenden Bildpunkten eines der hintersten Punkte eines Objekts, z. B. eines Buketts, wird alles was sich davor befindet, weit aus dem Parallax-Stereogramm nach vorn treten, was bei manchen Gegenständen eine sehr überraschende Wirkung gibt. Zur Rasterverfertigung noch folgendes. Das Negativraster druckt man auf eine an der Rückseite mit schwarzem Gummituch versehene Guilleminot-Transparentplatte. Zur Verhütung der Linienerweiterung durch seitlich einfallende Lichtstrahlen beleuchtet man 15 Sek. aus einer Entfernung von 2 m mittels einer Projektionslaterne mit Gasglühlicht. Man entwickelt in dem gewöhnlichen Hydrochinon-Entwickler, 6—7 Min., mit Hinzufügung einiger Tropfen Bromkalium. Das Linienbild erscheint bei der Entwicklung grau und ist schwer zu kontrollieren; es ist daher empfehlenswert mit der Uhr zu ent-

wickeln. Die große Länge des Kamera-Balges ist nötig aus folgenden Gründen. Die durch Reproduktion erhaltenen Parallax-Steros haben eine besondere Eigentümlichkeit beim Arbeiten mit kurzer Entfernung zwischen Objektiv und Platte. Man sieht z. B. das Bild zur Rechten en relief, zur Linken nicht. Durch Umschwenken erlangt man das umgekehrte Resultat. In der gewöhnlichen Weise gerade vor Augen gehalten wirkt nur das Zentrum plastisch, aber die Randteile nicht. Dieser Fehler verschwindet ganz beim Arbeiten in einer Entfernung von 52 cm zwischen Objektiv und Platte. Dies erklärt Figur 7. Das Dreieck zeigt, wie die Richtung der Licht-



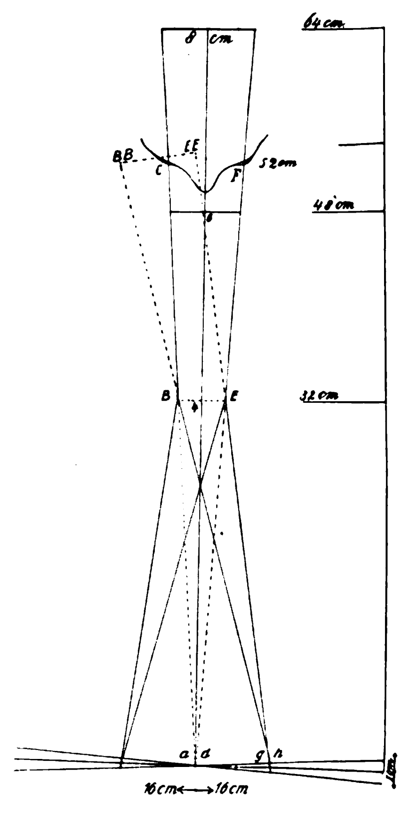
Figur 7.

strahlen sein wird bei einer Kamera mit drehbarem Hinterstück, mit kurzer Objektiventfernung. Je kürzer diese ist, um so schräger werden auch die Lichtstrahlen durch die Ränder des Linienrasters fallen. Die schräge Richtung der Lichtstrahlen hat zur Folge, daß, obgleich die Linienbilder sich gleichmäßig über die Platte verteilen, trotzdem eine Linienverschiebung stattfindet, nach dem Rande des Parallaxsteros hin, vom Zentrum aus in steigender arithmetischer Reihe. Bei einer Objektiventfernung von 64 cm beträgt die Verschiebung der Linienbilder auf 4 cm von der Mitte aus 1—16 mm und auf 8 cm 1—8 mm. Auf 4 cm liegen 4 × 40 schwarze Rasterlinien, und beträgt für jedes Linienbildchen die Verschiebung nach auswärts 1—16 × 1—160 = 1—2560 mm gleichmäßig vom Zentrum aus in steigender arithmetischer Reihe. Bei einer kürzeren Objektiventfernung, z. B. von 32 cm, wird die Linienverschiebung vom Zentrum aus bedeutend größer sein, was seine Ursache in der

viel schrägeren Richtung der Randstrahlen hat. Figur 7 gibt hiervon ein anschauliches Bild. System *A* zeigt die Richtung der Lichtstrahlen beim Arbeiten mit kurzer Objektiventfernung. Hinter jedem Rasterstrich bilden sich zwei Bildstreifen. Im Zentrum der Platte werden diese sich symmetrisch hinter dem Rasterstrich bilden. Am Rande sieht man die starke Verschiebung aus der Achse der Rasterlinie. System *B* zeigt die Richtung der Lichtstrahlen beim Arbeiten mit langer Brennpunktentfernung. Auch hier bilden sich die Bildstreifen im Zentrum der Parallax-Stereos symmetrisch hinter der Rasterlinie, die Linienverschiebung am Rande ist aber sehr gering. In der Verschiebung der Linienbilder nach dem Rande liegt die Ursache des früher beschriebenen Fehlers, daß nämlich nur das Zentrum des Parallaxbildes Plastik aufweist, während die Ränder nur durch Umschwenken das Relief zeigen. Oberflächlich betrachtet bietet die Verschiebung der Linien am Rande des Parallaxbildes keinerlei Schwierigkeiten. Man könnte annehmen, daß diese verschobenen Linien doch wieder mit den Gesichtspunkten korrespondieren, aus denen sie entstanden sind. Daß diese Auffassung unrichtig ist, ersehen wir aus Figur 8. Das Parallax-Stereogramm hat eine Breite von 13 cm. Durch Umschwenken auf 16 cm aus der Mitte, mit Abweichung von 1 cm, ist also bei 1 mm Entfernung zwischen Raster und Platte, die Verschiebung 1—16 mm, und nach beiden Seiten also 1—8 mm. Wenn man nun mit genau arbeitenden Dreiecken in voller Größe die Linienrichtungen zeichnet, kommen wir zu folgendem Resultat. Mit einer Entfernung von 32 cm zwischen Objektiv und Raster sehen wir, daß die Schwenkung den Erfolg hat, als ob die Lichtbündel ausgegangen seien von den Punkten *B* und *E*, also 4 cm auseinander. Genau in der Verlängerung durchgezogen ergeben die Dreiecke bei 48 cm Gesichtspunkte von 6 cm und bei 64 cm Gesichtspunkte von 8 cm gegenseitiger Entfernung. Da die Punkte, von denen die Lichtbündel ausgegangen sind, zu gleicher Zeit als Besichtigungspunkte betrachtet werden können, gelangen wir zur Schlußfolgerung, daß die Besichtigungsentfernung von $6^1/_2$ cm, also in einer Entfernung von 52 cm liegen muß.

Daß ein Parallax-Stereo aufgenommen mit einer Entfernung von 32 cm zwischen Objektiv und Platte den mehrerwähnten Fehler aufweist, daß es nur in der Mitte plastisch wirkt, wird nun deutlich durch die Figur 8. Wir können uns davon überzeugen, daß es für eine normale Augenentfernung von $6^1/_2$ cm keinen einzigen Besichtigungspunkt gibt um Parallax-Stereos (32 cm) sowohl am Rand

wie im Zentrum plastisch zu sehen. Nur für Augen, die nur 4 cm gegenseitige Entfernung haben, wären die Zentrumlinien und auch zugleich die verschobenen Randlinien sichtbar, und würden Parallax-Stereos keinen Fehler aufweisen. Daß für eine normale Augenentfernung von $6^1/_2$ cm nur die Zentrumlinien plastisch sichtbar sind, sehen wir aus der Linienzeichnung. Vorerst müssen wir also im



Figur 8.

Auge behalten, daß es zwei Besichtigungsentfernungen gibt, nämlich 32 cm für Augen mit geringer gegenseitiger Entfernung und 52 cm für normale Augen von $6^1/_2$ cm Abstand. Folgen wir nun der punktierten Linie aus dem Zentrum der Parallaxe, so sehen wir folgendes. Linie a korrespondiert symmetrisch mit Punkt *B* der abnormen und gleichzeitig mit Punkt *C* der normalen Augenentfernung. Linie *d*, ebenso mit *E* und *F*. Daraus folgt somit, daß die Zentrumlinien plastisch wirken werden, sowohl für normale Augenentfernung von $6^1/_2$ cm wie für abnorme von 4 cm, also für

Besichtigungsentfernungen von 32 und 52 cm. Folgen wir nun dem Laufe der Randstrahlen *g* und *h*, so sehen wir, daß diese mit den Punkten *BE* und *BB EE* korrespondieren. Letztere, $6^1/_2$ cm auseinander stehende Punkte liegen, außerhalb der normalen Besichtigungspunkte *CF*. Nun können wir uns auch unmittelbar eine anschauliche Vorstellung von dem eigentümlichen Fehler bilden.

Figur 8 zeigt uns deutlich, daß wir nur durch Umschwenken die Randlinien des Parallax-Stereogramms zu sehen bekommen, welche dann erst den plastischen Effekt aufweisen werden. Es versteht sich von selbst, daß wenn wir durch Reproduktion ein Parallax-Stereogramm verfertigen wollen, wir darauf achten müssen, daß die Entfernung zwischen Objektiv und Raster wenigstens 52 cm betragen muß. In dieser Hinsicht werden Zentrum sowohl als Randlinien mit der normalen Augenentfernung korrespondieren. Nun lehrt die Praxis, daß wir ohne Schwierigkeiten bis zu einer Entfernung von 64 cm arbeiten können. In so großer Entfernung ist die Linienverschiebung so gering, daß wir die Augenentfernung ein wenig vernachlässigen können, und die Rekonstruktion doch zustande kommt. In manchen Fällen kann es sich als wünschenswert erweisen, in größerer Entfernung als 52 cm zu arbeiten, z. B. wenn bei 52 cm die Vergrößerung noch nicht volle 13 × 18 beträgt. Unter den Parallax-Stereogrammen, die ich in Brüssel einsandte, befinden sich einige, die auf dem Wege der Reproduktion verfertigt sind.

Das von mir angewandte Reproduktions-Parallax-Verfahren wurde von Herrn van Waegeningh zur Anfertigung von Autochrom-Parallaxen in Anwendung gebracht. Ich selbst habe ebenfalls mit Vorliebe Autochrom-Parallaxe angefertigt, deren Beschreibung ich folgen lasse. Figur 4 erklärt, daß bei der angegebenen Wendung und einer Entfernung von 1 mm zwischen Raster und Platte die schattenartige Verschiebung vom Rasterstrich auf der Platte 1—8 mm beträgt. Bei derselben Wendung und größerer Distanz zwischen Raster und Platte wird die Schattenverschiebung des Rasterstriches entsprechend stärker sein. Zur Erzielung einer Einteilung von 1 mm der Platte in gleiche Achtel muß die Wendung also entsprechend reduziert werden. Wegen der Beleuchtung der Autochromplatte durch die Glasseite und der größeren Distanz zwischen Raster und Platte, in diesem Falle zwischen Raster und Autochromemulsion, messe man genau die Dicke der Autochromplatte. Dieses läßt sich in der Dunkelkammer nur schwierig aus-

führen. Die Dicke der Platte berechne ich auf annähernd $1\,{}^1/_2$ mm. Die modifizierte Wendung läßt sich aus Figur 4 erklären. In diesem Falle ist also $b = 960$ mm, $d = 80$ mm, also $c = 1\,{}^1/_2$ mm $\sin \varphi \frac{d}{b}$. Die Wendung ist 1 : 24. Am Ende des Bügels also $\frac{160}{24}$ mm $= 6\,{}^2/_3$ mm. Bei Kürzung der Objektivdistanz b wird d entsprechend gekürzt, weil der Winkel Figur 8 C ad F bei jeder Objektivdistanz derselbe bleibt. Die beiden Autochrombildhälften werden vorn in die Reproduktions-Parallax-Kamera geschoben. Das Stereo-Klischee ist in gewöhnlicher Weise in Positivfarben angefertigt. Am Objektiv wird das übliche Gelbfilter angebracht. Die Exposition für jede Bildfläche war das 60 fache der bei gewöhnlichen Reproduktions-Parallax-Stereos nötige, also 25 Minuten. Die bekannte vereinfachte Entwicklung der Platte bewährte sich als sehr empfehlenswert. Das Besichtigungsraster befestigt man auf der Glasseite der Autochromplatte. Während bei den gewöhnlichen Reproduktions-Parallax-Stereos Besichtigungspunkte für normale Augendistanz in einer Entfernung von 52 cm liegen (Figur 8), wird der geringeren Wendung wegen bei der Autochrom-Parallaxe der Augenort entsprechend weiter bis ungefähr 64 cm liegen.

Amsterdam, Mai 1910.

Eingegangen am 7. Mai 1910.

Über den lichtelektrischen Effekt an Uranylsalzzellen.

Von

Alexander Samsonow.

Mit 4 Figuren.

In einer Arbeit „Über ein Modell der Kohlensäureassimilation“[1]) berichtet Baur über einen lichtelektrischen Effekt an Uransalzlösungen. Wenn wir in zwei Glaströge, die miteinander durch einen Heber verbunden sind, je eine Platindrahtnetzelektrode einsetzen, die eine verdunkeln und die andere belichten, so wird die belichtete Elektrode zur Anode. Baur nimmt an, daß wir nun eine Oxydations-Reduktionskette vor uns haben, die dadurch zustande gekommen ist, daß eine der Ionengattungen durch Absorption der Lichtenergie auf ein höheres chemisches Potential gebracht worden ist. Wenn das die Uranylionen wären, so würden wir notwendigerweise die belichtete Elektrode als Kathode haben, denn durch Erhöhen ihres chemischen Potentials würden die Uranylionen zu einem stärkeren

Oxydationsmittel werden. Da das nicht der Fall ist, nimmt Baur an, daß es vornehmlich die Uranoionen sind, die den Potentialhub verursachen. Durch Aufnahme eines Lichtinhaltes werden die Uranoionen zu einem stärkeren Reduktionsmittel und die belichtete Elektrode wird zur Anode.

Inzwischen ist eine Arbeit von Luther und Michie[2]) erschienen, die berichtet, daß die Verfasser unabhängig von Baur, den Photoeffekt suchten, zur Erklärung gewisser Unregelmäßigkeiten bei ihren Messungsergebnissen über Uranouranylpotentiale, aber vergebens.

In demselben Jahre (1908) erschien die Arbeit von Goldmann[3]) über den lichtelektrischen Effekt an Farbstoffzellen. Goldmann sieht die Erscheinung als eine Art Hallwachs-Effekt an. Charakteristisch ist unter anderem, daß bei solchen Zellen nicht die elektromotorische Kraft, sondern die Stromstärke, bei sonst gleichen Umständen, konstant ist.

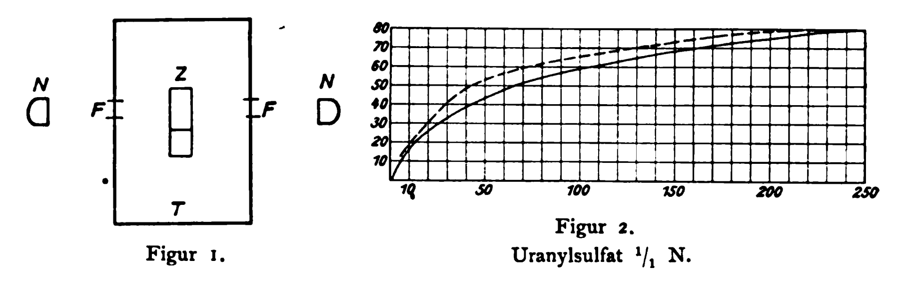
Der Umstand, daß sowohl die Goldmannschen Farbstoffe (außer einem, bei welchem die Fluoreszenz in einem unerforschten Gebiete liegen könnte), ebenso wie Uranylsalze fluoreszieren, der Widerspruch mit den Ergebnissen von Luther und Michie, die Tatsache schließlich, daß bei den vielen lichtempfindlichen Salzlösungen keine Potentialverschiebung dieser Ordnung nachgewiesen werden konnte, führte mich auf den Gedanken, daß die Baursche Theorie vielleicht nicht zutreffend ist. Ein experimenteller Beweis, daß es wirklich die Uranoionen sind, die den Effekt hervorrufen, ist von Baur nicht durchgeführt worden. Die neuerschienenen Arbeiten von Baur[4]) und Titlestad,[5]) die den Gegenstand ausführlich behandeln, heben diesen Zweifel nicht auf. Das gibt mir Anlaß zu dieser Mitteilung, in welcher ich meine bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiete veröffentliche.

Ich begann damit, den Baurschen Versuch zu reproduzieren. Das gelang mir mit der in Figur 1 gezeichneten Anordnung, nur waren die einzelnen Potentiale nicht genau mit dem Kapillarelektrometer zu messen. Deshalb wurde zu einem Spiegelgalvanometer gegriffen. Die Empfindlichkeit der Anordnung war 1 mm Skala = $0{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp.

Da Baur annimmt, daß das Lichtpotential lediglich von den Uranoionen herrührt, so habe ich versucht, den Effekt an Uranolösungen zu erhalten. Ca. 0,1-n Uranosulfat gab keinen Potentialhub, obwohl 0,1-n Uranyllösungen ein erhebliches und sogar 0,01-n

ein merkliches Lichtpotential zeigen. Nun wurde mit $^1/_1$-n Uranyllösungen experimentiert. Der Strom wurde nur zur Messung geschlossen. Längerer Stromschluß verursachte eine Polarisation der Zelle, der zur Messung nötige kurzdauernde Schluß schien keine erheblichen Folgen zu haben. Die platinierten Drahtnetzelektroden waren sorgfältig eingestellt und nur die Zellen verwertet, die nach einem Offenstehen von $^1/_2$—1 Stunde keine merkliche Potentialdifferenz zeigten.

Der Gang des Anklingens ist aus der Figur 2 zu ersehen. Ein Abklingen war nur dann zu erhalten, wenn nicht lange Zeit belichtet wurde, ein Maximum war nicht erreicht, war aber überhaupt nicht zu erreichen. Nach längerem Belichten war kein Abklingen im Dunkeln wahrzunehmen. Baur erhielt Ähnliches bei der



Figur 1.

Figur 2.
Uranylsulfat $^1/_1$ N.

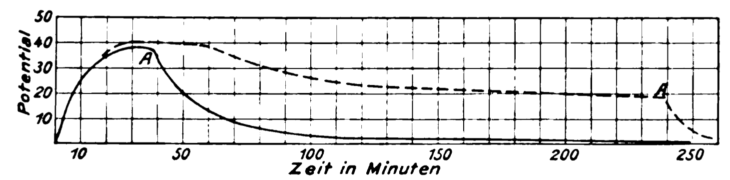
Acetatlösung, wo die Zelle nicht zum Nullwert zurückging, wenn einmal Gasentwicklung eingetreten war. Es lag die Vermutung nahe, daß sich hier auch eine Substanz ausscheidet, die den Lichteffekt begleitet. Schließlich rührt die ganze Potentialdifferenz von dieser Substanzabscheidung her, und die Zelle wird nicht abklingungsfähig.

Es wurde nun versucht, festzustellen, ob es die Flüssigkeit selbst ist, die auf ein höheres chemisches Potential gebracht worden ist. Der Versuch war so geleitet, daß nach längerem Belichten die Elektroden herausgenommen und neue in dunkler Lösung sorgfältig eingestellte sofort nach dem Verdunkeln der Zelle eingeschoben wurden. Weder in der ersten, wenn die Zelle noch abklingungsfähig war, noch in der letzten Periode, konnte ein Potentialhub nachgewiesen werden, obwohl das Abklingen sehr langsam ist.

Dann wurde zu platinierten Glaselektroden gegriffen, die es vielleicht gestatten konnten, die Adsorption eines Reaktionsproduktes zu vermeiden. Es wurden in einen größeren Spiegelglastrog zwei

Glaselektroden — Spiegel nach außen — derart eingesetzt, daß sich zwischen der Wand und dem Platinspiegel eine kapillare Flüssigkeitsschicht bildete. Auf den Trog wurde ein Blatt schwarzes und dann ein weißes Papier aufgeklebt, mit einem Ausschnitt für die zu belichtende Elektrode. Die Elektroden selbst ließen sich in der Lösung sehr rasch einstellen und zeigten kaum einen Gang bei Öffnung des Stromes, wie es oft die Drahtnetzelektroden taten. In diesem Falle wurde nicht im Thermostat experimentiert, sondern die Wärmestrahlen durch einen mit Wasser gefüllten Trog abgeschirmt. Die Temperatur blieb in der Zelle auf 1 Grad konstant.

Der Versuch berechtigte meine Erwartungen insofern, als ich in relativ kurzer Zeit ein Maximum erhielt (Figur 3). Aber noch



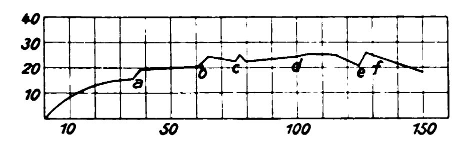
Figur 3. Uranylsulfat $^1/_1$ N. 1 mm = 0,0007 V. A = Verdunkelung.

mehr: Ich beobachtete ein scharfes Abklingen im Licht selbst. Wie die Kurve 2a zeigt, ist das Abklingen im Licht am Anfang sehr groß, nur später verläuft die Abklingungskurve fast asymptotisch zu einer Parallelen der Abszissenachse. Wenn nun Verdunkelung eintritt, so sinkt das Potential erst sehr schnell, dann langsamer und kommt auf Null in 3 bis 4 Stunden, auch in offener Kette.

Was auch der Grund des lichtelektrischen Potentials sein mag — es ist klar, daß, wenn eine Erhöhung des chemischen Potentials eines Bestandteils der Lösung seine Ursache ist, das gemessene Potential sinken muß beim Beimengen „dunkler Lösung“. Es wurde ein größerer Spiegelglaswürfel genommen ($7 \times 7 \times 7$) und eine Spiegelelektrode — Platin nach innen — an die Wand gebracht; die andere Elektrode wurde in einem mit Heber versehenen Gefäß eingetaucht und mit Stanniol verdunkelt. Es tauchte ein Glasstab in die Lösung. Bei leisem Umrühren mit dem Glasstabe trat im Dunkeln keine Potentialänderung ein. Nach dem oben Gesagten würde man ein Sinken des Lichtpotentials beim Rühren erwarten müssen. Es ist ja klar, daß das Lichtfeld an der Elektrode am stärksten ist, und daß, wenn das chemische Potential der Substanz sich im Lichte ändert, dieses notwendigerweise am stärksten an der Elektrode geschehen muß; beim Durchmischen der Lösung käme

zur Elektrode eine Substanz von niedrigerem Potential und die Potentialdifferenz würde sinken müssen. Dasselbe würde übrigens geschehen, wenn wir vor einem Diffusionspotential ständen. Nun zeigt der Versuch ein Ansteigen, und zwar so, daß im ersten Moment das Potential sich nicht ändert, aber in ein paar Minuten zu einem neuen Maximum gelangt (Figur 4). Versuche in größerem Maßstabe sind auf diesem Wege wegen experimenteller Schwierigkeiten noch nicht ausgeführt worden.

Wenn wir das bisher Gesagte ins Auge fassen, so sehen wir, daß wir es kaum mit einem Ansteigen des chemischen Potentials im Lichtfelde zu tun haben. Wie groß auch beim Elektrodenwechsel die mitgeführte „dunkle" Schicht ist, die Abklingungsgeschwindigkeit ist so klein, daß sie kaum imstande scheint, jeglichen Effekt zu



Figur 4. Uranylsulfat $^1/_1$ N. *a*, *b*, *c*, *d*, *e* = Rührung. *f* = Verdunkelung.

verhindern. Für diesen und für den Rührversuch könnte auch als Vergleich das schnelle Reagieren des Potentials bei Beimengung fremder Substanzen in den gewöhnlichen Oxydationszellen dienen.

Meines Erachtens haben wir in diesem Fall einen Aufladungsprozeß vor uns. Die vom Lichte getroffenen Molekeln ändern sich insofern, daß die Elektronen ihre Schwingungsenergie vermehren, was die Fluoreszenz hervorruft. Einige Elektronen werden aus der Molekel ausgeschleudert, was auch eine Art Fluoreszenz ist. Die negativen Elektronen könnten eventuell unmittelbar durch Platin adsorbiert werden, oder es lagern sich an die negativen Elektronen Molekelgruppen an, die zur Adsorption gelangen. Die Ermüdung wäre dann so zu erklären, daß es in der Nähe der Elektrode nur eine endliche Anzahl von Molekeln, die Elektronen auszusenden vermögen, gäbe. Das Rühren würde die Ermüdung beseitigen, was auch in der Tat beobachtet wurde (Figur 4). Ob wir hier eine tiefere Analogie mit den Goldmannschen Farbstoffzellen haben, sollen Messungen über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für diese Ströme feststellen.

Nebenbei sei erwähnt, daß wir vergebens nach Wasserstoff[1]) und überhaupt Gasausscheidung beim Belichten suchten. Vielmehr

bildete sich in Uranylacetatlösungen bloß ein braunrosa Niederschlag, wie bei Bach und Euler.[6,7])

Uranylsalze scheiden Jod aus Jodkalium aus, wie schon Luther und Michie angeben. Beim Belichten vergrößert sich diese Ausscheidung in großem Maße. Wir könnten hier vor einer katalytischen Lichtwirkung stehen, und wäre die Jodausscheidung der Einwirkung von naszierendem Sauerstoff zuzuschreiben.

Zum Schluß möchte ich auf die Stellen der Titlestadschen Arbeit hindeuten, die meines Erachtens gegen die Baursche Erklärung sprechen. Wesentlich ist es, daß bei Baur nicht die U^{VI}-, sondern vornehmlich die U^{IV}-Ionen lichtempfindlich sein sollen. Nun teilt Titlestad mit, daß bei uranoreichen Lösungen weder richtige Abklingungskurven, noch übereinstimmende Resultate zu erhalten waren. Dieses wäre vielleicht auf kleine und wechselnde Konzentration des allein empfindlichen Uranyls zurückzuführen. Baur und Titlestad nehmen hier eine „Positivierungserscheinung“ an.*)

Titlestad gibt an, daß in reinen Uranylsalzlösungen der Verlauf der Erscheinung ein anderer ist, als in Urano-Uranyllösungen. Dem fortdauernden Ansteigen des Potentials ist die Anklingungskurve unserer Figur ähnlich; man sehe dazu oben S. 14. Es sei noch erwähnt, daß Titlestad keinen Versuch mit Urano-Uranylgemischen bei längerer Belichtungsdauer angibt.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Titlestad das Maximum der Wirkung nicht im Bereiche der maximalen Spektralabsorption der Uranoverbindung fand. Von vornherein wäre nichts dagegen einzuwenden; bemerkenswert ist es aber, daß die Maximalwirkung mit der maximalen selektiven Absorption der Uranyllösung zusammenfällt, was aus der Figur 15 der Titlestadschen Arbeit zu ersehen ist. Übrigens fand Goldmann bei seinen Versuchen, daß beide Maxima nahezu zusammenfallen.

Die Photoketten sind schon an verschiedenen Beispielen mehrfach untersucht worden. Einige, wie Baur und Wildermann,[8]) sehen in deren Messung ein Mittel zur Auswertung der Änderung des chemischen Potentials im Lichte. Andere haben, wie Luggin,[9]) durch die Messung des lichtelektrischen Stroms die Menge der im Lichte zersetzten Substanz gemessen. Schließlich andere, wie Goldmann und zum Teil auch Scholl,[10]) standen vor der Notwendigkeit, eine Elektronenbildung anzunehmen, durch die eventuell die

*) Siehe [4]) und [5]), Seite 334 und 287.



Elektrode geladen wird (Goldmann), oder durch die eine Diffusionskette entsteht (Scholl). Von vornherein hätten wir nichts gegen die Möglichkeit einer Photo-Voltakette einzuwenden, ja sie muß zustande kommen, wenn wir eine Verschiebung des Gleichgewichts im Lichtfelde beobachten, und die betreffende Reaktion elektromotorisch wirksam sein kann. Aber wir müssen immer darauf achten, daß die gemessene Potentialdifferenz das richtige Zeichen hat, was in dem Falle der Urano-Uranylzelle nicht der Fall zu sein scheint. Auch könnte man nichts gegen eine Aufladung durch frei gewordene Elektronen einwenden; abgesehen von der Möglichkeit, daß die den Elektronen zuerteilte Geschwindigkeit selbst zur Aufladung der Elektrode führen könnte, wäre es möglich, daß hier die verschiedensten Adsorptionsphänomene mitspielten, deren Mechanismus überhaupt noch nicht näher bekannt ist.

Zum Schlusse erkennen wir die Notwendigkeit einer möglichst vielseitigen Erforschung der Photoketten schon daraus, daß bei der Ausbildung einer Potentialdifferenz diese verschiedenen Effekte in derselben Lösung mitwirken können. Was aber die Uranylkette anbetrifft, so denken wir ihre Lichtempfindlichkeit hauptsächlich dem lichtelektrischen Effekt zuschreiben zu müssen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut,
April 1910.

Literatur.

1) E. Baur, Über ein Modell der Kohlensäure-Assimilation. Z. f. Ph. Ch. **63.** 683. 1908.

2) Luther und Michie. Z. f. E. **14.** 828.

3) Alexander Goldmann. A. d. Ph. (4) **27.** 494. 1908.

4) E. Baur, Bemerkungen zu den Abhandlungen von Titlestad und Schoper. Z. f. Ph. Ch. **72.** 323. 1910.

5) Nicolay Titlestad, Photo-Voltaketten mit Urano-Uranylsulfat. Z. f. Ph. Ch. **72.** 1910.

6) A. Bach, Contributions a l'étude des phénomènes chimiques de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle. C. r. **116.** 1145. 1893.

7) H. Euler, Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge I. B. B. **37.** 3411. 1904.

8) Meyer Wildermann, Über chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluß des Lichtes. Z. f. Ph. Ch. **42.** 257. 1903 (siehe auch Z. f. Ph. Ch. **52, 59, 60**).

9) H. Luggin, Über die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Prozeß. Z. f. Ph. Ch. **23.** 577. 1897.

10) H. Scholl, Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. A. d. Ph. (4) **16.** 193 u. 417. 1905.

Das Intensitätsminimum der Cyanbandengruppe λ 3883,558.

Von

J. W. Haferkamp.

Mit 3 Figuren.

Bald nach der Entdeckung der Spektralanalyse erkannte Kirchhoff den großen Einfluß, den die äußeren Bedingungen eines Linienspektrums auf seinen Charakter ausüben.[1]) Jahrzehntelang fand man nur bei Linienspektren solche Beziehungen, bei den Bandenspektren schienen die Verhältnisse ganz anders zu liegen. Und doch besteht auch hier, wenigstens bei einigen, ein gewisser Zusammenhang zwischen Aussehen des Spektrums und äußeren Bedingungen, den beim Stickstoffbandenspektrum zuerst Hagenbach und Konen erkannt haben.[2])

Das schönste Beispiel für die Abhängigkeit des Aussehens eines Bandenspektrums von äußeren Bedingungen bietet die dritte Cyanbandengruppe (λ 3883,558). Vergleicht man das Atmosphärendruckspektrum vom Cyan mit seinem bei etwa 3 mm Druck hergestellten Spektrum, so sieht man schon mit bloßem Auge, daß bei letzterem im Gegensatze zum ersteren in der Nähe der zweiten Kante die Intensität abnimmt, ein Minimum erreicht und dann wieder zunimmt. Die erste Notiz über dieses „Intensitätsminimum“ finden wir bei Deslandres.[3]) Er schreibt: „La bande ultraviolette λ 3884 du cyanogène, qui est la plus forte du spectre, et la suivante λ 387 offrent dans leur intervalle une diminution brusque de lumière, qui se présente seulement dans l'illumination électrique du gaz aux basses pressions et n'apparaît pas aussi tranchée dans la combustion du gaz cyanogène et dans l'arc électrique.“

Später hat dann Deslandres den Einfluß des Druckes beim Spektrum des Stickstoffs[4]) und der Kohle[5]) studiert und ähnliche Unterschiede im Intensitätsverlauf zwischen den bei Atmosphärendruck und vermindertem Druck entworfenen Spektren gefunden. Nach Hagenbach wird bei den Kohle- und Cyanbanden die Intensität auch durch eine Erhöhung über Atmosphärendruck hinaus beeinflußt.[6])

In dem Druck ist also durch die Versuche von Deslandres, Hagenbach und Konen ein wichtiges Variationsmittel der Bandenspektren entdeckt worden. Die genannten Forscher haben aber

nur ganz allgemein den Einfluß des Druckes auf das Aussehen des Spektrums konstatiert. Es handelt sich um Intensitätsänderungen einzelner Serien oder ganzer Banden. Intensitätsmessungen dagegen liegen noch nicht vor. Einer Anregung des Herrn Professor Dr. Kayser folgend, habe ich es unternommen, das „Intensitätsminimum" der Cyanbandengruppe λ 3883,558 bei den verschiedensten Drucken im Geißlerrohr zu untersuchen, die Intensitäten der einzelnen Serien in allen Fällen abzuschätzen und graphisch aufzutragen.

Aber wenn auch mit steigenden Drucken die Intensität der Serien oder Banden zu- oder abnimmt, so ist damit noch nicht erwiesen, daß der Druck wirklich die Ursache der Intensitätsänderung ist. Die Variation des Druckes hat Änderungen von anderen wichtigen Bedingungen des Spektrums im Gefolge. Mit dem Drucke ändern sich nämlich Temperatur, Dichte des Gases, Widerstand, Entladungsart usw. Die Frage nach der wirklichen Ursache ist von der allergrößten Wichtigkeit. Die Antwort würde uns einen tiefen Einblick in die intimsten Vorgänge bei den Molekel- und Atomschwingungen, bezw. den Elektronenschwingungen gestatten. Der Lösung des Problems stehen gegenwärtig noch große Schwierigkeiten im Wege. Vorbereitet werden aber könnte sie durch Versuche, das bei Verminderung des Drucks entstehende „Intensitätsminimum" durch Änderung anderer Bedingungen wieder fortzuschaffen. Der Aufsuchung solcher Bedingungen war der zweite Teil meiner Arbeit gewidmet.

Die Versuche wurden im Jahre 1906 im physikalischen Institut der Universität Bonn angestellt. Nach Vollendung des experimentellen Teiles der Arbeit wurde ich leider durch Krankheit genötigt, das Studium für zwei Jahre zu unterbrechen.

Versuchsanordnung.

I.

Als Lichtquelle für das Atmosphärendruckspektrum des Cyans diente mir der Kohlebogen, dessen Spektrum nämlich neben den Kohle- auch immer die Cyanbanden aufweist. Um das Spektrum des unter vermindertem Drucke stehenden Cyangases zu erhalten, wurde es durch elektrische Entladung im Geißlerrohr zum Leuchten gebracht. Die Form des Rohres wich von der üblichen ab. Die Kapillare war etwa 10 cm lang und besaß einen Durchmesser von

1 mm. Von den beiden weiteren Teilen, in denen sich die Elektroden befanden, stand der eine senkrecht zur Kapillare, der andere bildete ihre Verlängerung. Das Geißlerrohr wurde mit einer Quecksilberluftpumpe evakuiert. Diese war mit drei Schliffen versehen. Ein Schliff stand durch eine Glasröhre mit einer aus schwer schmelzbarem Glas hergestellten Kugel, die zur Hälfte mit Cyanquecksilber gefüllt wurde, in Verbindung. Der zweite Schliff wurde an das Geißlerrohr geschmolzen.

Das Rohr wurde solange evakuiert, bis Kathodenstrahlen auftraten. Dann wurde es erhitzt, um die Glaswände von der Luft zu befreien, hierauf weiter evakuiert und wieder erhitzt. Das geschah so oft, bis die Verdünnung so weit getrieben war, daß der Strom nicht mehr durchging. Zwischendurch war auch die Stromrichtung mehrere Male umgekehrt worden. Mit einem Bunsenbrenner wurde nun die Glaskugel bis zum Glühen erhitzt. Infolgedessen zerfiel das Salz in seine Bestandteile $[Hg(CN)_2 = (CN)_2 + Hg]$. Das Rohr wurde wieder ausgepumpt, erhitzt und mit Cyangas gefüllt, von dem durch Pumpen soviel entfernt wurde, daß noch ein Druck von 3 mm vorhanden war. Ich glaubte annehmen zu dürfen, auf diese Weise ein reines Cyanbandenspektrum erhalten zu können. Das Spektrum wies aber auch Stickstoffbanden auf. Meine Vermutung, daß diese nicht von einer Verunreinigung des Cyans mit Stickstoff herrühren könnten, sondern daß durch den elektrischen Strom das Cyangas zerlegt werde, wurde bestätigt, als ich bei höheren Drucken Aufnahmen machen wollte. Bei einem Druck von etwa 9 mm begann eine sehr lebhafte Zersetzung des Cyans. Der Kohlenstoff schlug sich auf der Röhrenwand nieder. Nach einigen Sekunden war die ganze Röhre schwarz angelaufen, so daß keine Lichtstrahlen mehr aus dem Innern austreten konnten. Nach mehrmaligem Erhitzen wies auch die Glaskugel beträchtliche Mengen von Kohlenstoff auf.

Dieser Weg war also nicht gangbar, reines Cyangas eignete sich nicht zur Füllung des Geißlerrohres. Ich mußte ein anderes Gas benutzen, das Cyan als Verunreinigung enthält. Hagenbach und Konen fanden im Geißlerrohrspektrum des Kohlenoxyds auch die Cyanbanden.[7]) Dieser Umstand bewog mich, ebenfalls Kohlenoxyd anzuwenden.

Um CO zu erhalten, erhitzte ich in einer Kochflasche einen Teil gelbes Blutlaugensalz mit 8—10 Teilen Schwefelsäurehydrat. Zur Absorption der hierbei zunächst entweichenden Kohlensäure

wurde das sich entwickelnde Gas durch Natronlauge und dann, damit es aufgefangen werden konnte, durch einen jederseits mit einem Glashahn versehenen Kolben geleitet. Die Bildung des Kohlenoxyds geht dabei in folgender Weise vor sich: $FeC_6N_6K_4 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + 2K_2SO_4 + FeSO_4 + [SO_4(NH_4)_2]$.

Der günstigste Zeitpunkt zum Schließen der Hähne mußte empirisch bestimmt werden. Wurde das Gas nach kurzer Entwicklungszeit aufgefangen, so dominierten im Spektrum die Stickstoffbanden, die Cyanbanden waren stark geschwächt, deutlich waren nur ihre Kanten zu sehen. Wartete ich längere Zeit, bevor ich die Hähne schloß, so konnte leicht der Fall eintreten, daß nicht bloß die Stickstoffbanden, was an sich ja sehr erstrebenswert war, sondern auch die Cyanbanden ganz fehlten. Der mit Kohlenoxyd gefüllte Kolben wurde dann an den einen Schliff der Luftpumpe geschmolzen. Die Evakuierung der Geißlerröhre fand in der oben beschriebenen Weise statt. Durch Öffnen des Hahnes wurde Kohlenoxyd aus dem Kolben bis zum jeweilig gewünschten Druck in das Geißlerrohr eingeführt. Dieses wurde entweder abgeschmolzen oder blieb, damit der Druck während der Dauer einer Aufnahme konstant gehalten werden konnte, mit der Luftpumpe in Verbindung.

Die Spektren wurden von einem Rowlandschen Konkavgitter mit einem Krümmungsradius von 6,6 m und 16000 Linien pro inch entworfen. Bei dieser Dispersion kommen auf 3,91 mm der Platte 10 Å.-E. Das Gitter ist nach der von Abney vorgeschlagenen Art aufgestellt.[8]) Kamera und Gitter stehen fest. Der Spalt, auf den das Licht mittels einer Quarzlinse geworfen wird, ist auf einer halbkreisförmigen Schiene verschiebbar. Photographiert wurde auf Schleußnerplatten; als Entwickler diente Glyzin; fixiert wurde mit unterschwefligsaurem Natron. Die Expositionszeit schwankte zwischen einer Viertelstunde und mehreren Stunden. Sie richtete sich nach der Helligkeit des im Geißlerrohr leuchtenden Gases. Diese ist von dem Drucke und der Größe des Induktoriums abhängig. Für Kohlenoxyd liegt das Maximum der Helligkeit bei einem Drucke von etwa 3 mm.

Das Spektrum wurde photographiert bei Drucken von 3, 4, 10, 25 und 50 mm. Alle meine Versuche, bei noch höheren Drucken als 50 mm, etwa bei 80 und 100 mm, Aufnahmen zu erlangen, sind gescheitert. Gelangte ein kleineres oder mittleres Induktorium zur Anwendung, so ging bei diesen Drucken infolge des großen Widerstandes der Strom entweder gar nicht mehr durch

oder das Gas leuchtete nur so gering, daß an eine Aufnahme nicht zu denken war. Benutzte ich dagegen einen großen Induktor, der Funken von 1 m Länge gab, so wurde die Temperatur derart gesteigert, daß die wagerecht liegende Elektrode weich wurde, sich krümmte und durch ihre Berührung die Glasröhre zum Springen brachte. Die bei meinen ersten Versuchen benutzte Röhrenform erwies sich hier als unbrauchbar. Bei den späteren Experimenten gebrauchte ich deshalb Geißlerröhren, deren weitere Teile parallel waren. Sie wurden so aufgestellt, daß die Elektroden herabhingen. Aber sie bogen sich auch jetzt noch leicht zur Seite. Um diesen Übelstand zu beseitigen, brachte ich die Elektroden in Form von Spiralen an. Dadurch wurde eine allzustarke Erhitzung der Elektroden vermieden. Aber auch mit diesen Verbesserungen kam ich nicht zum Ziel. Wenn der Strom kurze Zeit durchgegangen war, sprang die Röhre regelmäßig. Nach vielen ergebnislosen Versuchen habe ich dann den Plan, bei 80 und 100 mm Photographien des Spektrums herzustellen, aufgegeben.

Als Stromquelle benutzte ich drei Induktorien von 25, 40 und 100 cm Funkenlänge. Die beiden ersten besaßen einen Wagnerschen Unterbrecher und wurden mit Gleichstrom gespeist. Der schon erwähnte große Induktor erhielt Strom von einer Wechselstrommaschine.

Struktur der dritten Cyanbandengruppe.

Das Spektrum des Cyans weist vier Bandengruppen auf. Jede setzt sich aus mehreren nach Violett hin abschattierten Banden zusammen. Über die Struktur der hier in Betracht kommenden dritten Gruppe ist Folgendes zu sagen: Sie besitzt vier Banden, deren Köpfe oder Kanten, in Ångström-Einheiten gemessen, die Wellenlängen 3883,558, 3871,526, 3861,846 und 3854,849 haben.[9]) Eine jede Bande besteht aus einer oder mehreren Serien von Linien, deren Abstände mit der Entfernung von der Kante bis zu einem bestimmten Punkte wachsen, dann entsprechend der Thieleschen Hypothese,[10]) die nach den Untersuchungen Jungbluths richtig zu sein scheint, wieder abnehmen, so daß die Serien mit einem Schwanze endigen. Jede folgende Bande fügt zu den Serien der vorhergehenden neue hinzu, so daß das Bild immer verwickelter wird, je weiter wir uns von der ersten Kante entfernen. Es wird immer schwieriger, in diesem Linienmeer die einzelnen Serien zu

verfolgen. Das „Intensitätsminimum“ tritt in der ersten Bande, die sich aus drei Serien zusammensetzt, auf. Die eine Serie besteht aus starken Einzellinien, die andere aus Doppellinien, die im Anfange näher zusammen liegen als im weiteren Verlauf. Die dritte Serie ist äußerst schwach und nur stellenweise zu sehen. Da sie ohne Einfluß auf das Aussehen der Bande ist, habe ich mich nicht weiter mit ihr beschäftigt. Wie bei anderen Banden, so z. B. der Kohlebandengruppe λ 5165,[11]) liegen auch hier die Köpfe der Serien nicht auf- sondern nebeneinander. Als Kante der Bande wird der Kopf der Einzellinienserie angesehen. Sie ist also die Hauptserie der Bande und daher immer gemessen worden. Die Doppellinienserie beginnt in einiger Entfernung vor dem eben definierten Bandenkopf.

Was das Verhältnis der Intensitäten der beiden Serien beim Atmosphärendruck im allgemeinen betrifft, so ist die Doppellinienserie im Anfange die stärkere. Hinter der zweiten Kante verhält es sich umgekehrt, hier hat die Hauptserie die bei weitem größere Helligkeit.

Wo ich im folgenden die Wellenlängen von Linien angebe, bediene ich mich der Jungbluthschen Zahlen. Ferner bezeichne ich die Linien der Hauptserie, vom Kopfe ausgehend, der Reihe nach mit 1, 2, 3 . . . . usw. und setze der Kürze halber überall da, wo kein Mißverständnis eintreten kann, statt der Wellenlänge einer Linie die ihr beigelegte Zahl. Die Doppellinien erhalten dieselben Ziffern wie die ihnen unmittelbar folgenden Linien der Hauptserie. Meine Untersuchungen erstrecken sich auf den Teil der Bande, der zwischen dem Kopf und der 70. Linie der Hauptserie liegt. Die Wellenlängen der ersten 70 Linien dieser Serie sind in der Tabelle auf der nächsten Seite angegeben.

Meßmethode.

Bevor ich zur Schilderung des Intensitätsverlaufs in den einzelnen Serien bei den verschiedenen Drucken übergehe, muß ich einige Bemerkungen über die Zuverlässigkeit meiner Resultate und die Art der Intensitätsschätzungen vorausschicken. Da die absolute Messung von Lichtintensitäten noch unmöglich ist, so war ich gezwungen, mit dem Auge qualitative Bestimmungen der Intensitäten vorzunehmen. Dadurch kommt aber eine Fehlerquelle in die Rechnung. Bei dem Vergleich von Intensitäten verschiedener Linien

Tabelle.

Linie	Wellenlänge	Linie	Wellenlänge	Linie	Wellenlänge
1	3883,558	23	3876,459	48	3856,788
—	—	24	75,913	49	55,756
—	—	25	—	50	54,691
—	—	26	74,752	51	53,623
2	246	27	137	52	52,527
3	136	28	73,507	53	51,421
4	82,999	29	72,871	54	50,294
5	850	30	182	55	49,144
6	646	31	71,526	56	47,970
7	444	32	70,801	57	46,786
8	228	33	059	58	45,576
9	011	34	69,313	59	44,362
10	81,734	35	68,542	60	43,121
11	456	36	67,745	61	41,861
12	149	37	66,942	62	40,586
13	80,809	38	118	63	39,299
14	470	39	65,282	64	37,988
15	106	40	64,428	65	36,645
16	79,727	41	63,524	66	35,306
17	330	42	62,624	67	33,949
18	78,903	43	61,691	68	32,571
19	455	44	60,753	69	31,170
20	77,984	45	59,797	70	29,754
21	502	46	58,823		
22	76,990	47	57,812		

handelte es sich oft nur um ganz geringe Unterschiede, um Unterschiede, die mir manchmal deutlich vorhanden zu sein schienen, manchmal aber nicht wahrnehmbar waren. Die Kurven, in denen ich den Intensitätsverlauf der beiden Serien graphisch darzustellen versucht habe, sind das Ergebnis langer, anstrengender Untersuchungen. Von Zeit zu Zeit habe ich die Arbeit für mehrere Tage zur Seite gelegt und dann mit ausgeruhtem Auge die vorher erlangten Resultate kontrolliert. Sehr häufig sah ich mich zu Änderungen veranlaßt. So lange habe ich in dieser Weise die Prüfung wiederholt, bis mir an der Richtigkeit meiner Helligkeitsschätzungen keine Zweifel mehr kamen. Ich glaube daher annehmen zu dürfen, daß die Kurven im großen und ganzen die Verhältnisse richtig darstellen. Es ist jedoch natürlich, daß andere Beobachter im einzelnen zu etwas abweichenden Resultaten gelangen würden.

Zunächst hatte ich die Intensitäten der einzelnen Linien jeder Serie und dann entsprechender Linien beider Serien ein und derselben Platte mit einander zu vergleichen. Die Platte wurde zu dem Zwecke auf ein Gestell gelegt, in welchem ein Spiegel so an-

gebracht war, daß er das auffallende Licht nach oben reflektierte. Die Platte konnte so im durchfallenden Lichte mit der Lupe betrachtet werden.

Schwieriger gestaltete sich der Vergleich der Serien verschiedener Platten. Er wäre ein Ding der Unmöglichkeit, wenn entsprechend den verschiedenen äußeren Bedingungen des Spektrums beide Serien in ihrer Intensität variierten. Das ist nun glücklicherweise nicht der Fall. Ob ich vom Atmosphärendruck zu geringeren Drucken überging, ob ich eine Funkenstrecke oder Teslaspule oder Leydenerflasche in den äußeren Stromkreis brachte, der Intensitätsverlauf in der Hauptserie blieb in allen Fällen derselbe, wenigstens soweit ich die Sache geprüft habe, also bis zur 70. Linie, deren Wellenlänge 3829,754 Å.-E. beträgt.

Bei den Intensitätskurven, von welchen soeben die Rede war, sind als Abszissen die Wellenlängen der einzelnen Linien der Hauptserie benutzt worden und zwar so, daß der Koordinatenanfangspunkt mit der Wellenlänge des Kopfes zusammenfällt und nach rechts die kleineren Wellenlängen folgen, in Abständen, die den Differenzen je zweier Wellenlängen proportional sind. Als Ordinaten wurden die abgeschätzten Intensitäten aufgetragen. Dabei wurde als Einheit die Intensität der 26. Linie der Hauptserie angesehen. Die Kurven der Doppellinienserie sind ausgezogen, die der Hauptserie gestrichelt.

Resultate.

Wir betrachten zuerst den Intensitätsverlauf der Hauptserie bei Atmosphärendruck. Die entsprechende Kurve wird in Figur 1 veranschaulicht. Im Anfange ist die Hauptserie sehr stark. Ihre Helligkeit nimmt aber bald ab und zwar sehr rasch. Die 25. Linie fehlt ganz, aber auch die vorhergehenden Linien sind kaum zu sehen. In ihrem ersten Teile hat die Kurve nahezu die Gestalt eines Kreisbogens. Die 26. Linie ist noch schwächer als die 24. In den drei nächsten Linien erfolgt eine starke Zunahme der Intensität, so daß die 29. Linie bereits so hell erscheint, wie die 20. Im zweiten Teile steigt die Kurve also steiler an, als sie im ersten fällt. Die 30. Linie ist wieder etwas geschwächt. Mit der folgenden, der 31., fällt der Kopf der zweiten Bande zusammen. Aus dem weiteren Verlaufe der Kurve ersieht man, daß bis zum Schluß die Intensität in fortwährendem Steigen begriffen ist und zwar zuerst

schneller als nachher. Die Köpfe der dritten und vierten oder letzten Bande liegen zwischen der 42. und 43. bzw. 49. und 50. Linie der Hauptserie.

Durch die erste Kurve waren mir für die der Doppellinienserie von vornherein zwei Punkte gegeben. In zwei Linien, in der 12. und 32., erreichen nämlich beide Serien dieselbe Helligkeit. Von diesen Punkten aus habe ich die Kurve nach rechts und links vervollständigt. Da die Doppellinienserie nicht gemessen worden ist, mußte ich als Abszissen die Wellenlängen der Hauptserie benutzen. Die Intensität einer Doppellinie wurde als Ordinate zu der Wellenlänge der ihr unmittelbar folgenden Linie der Hauptserie als Abszisse aufgetragen (Kurve II der Figur 1).

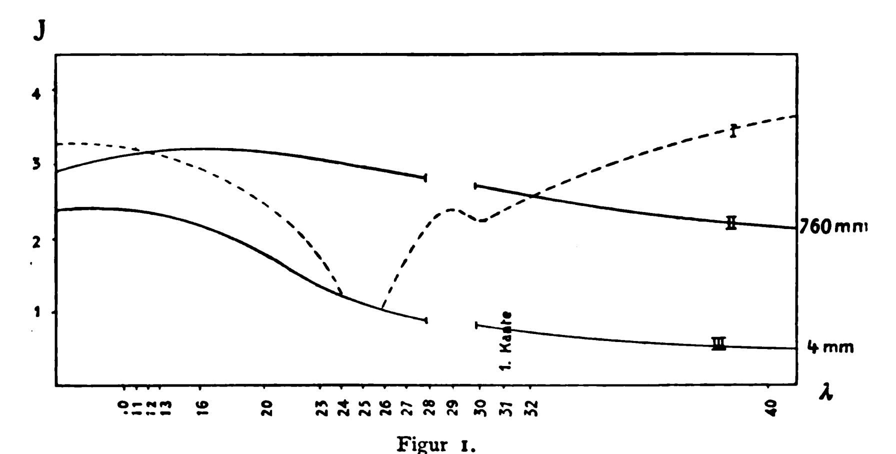
Bei der Abschätzung der Intensitäten wurde zunächst die Doppellinienserie allein berücksichtigt. Dann prüfte ich die so erhaltene Kurve an der Kurve der Hauptserie und umgekehrt, indem ich jede Doppellinie mit der entsprechenden Linie der Hauptserie verglich. Ich sah mich genötigt, in beiden Kurven hier und da kleine Korrektionen vorzunehmen.

Die Doppellinienserie ist im Anfange ebenfalls ziemlich stark. Die Intensität nimmt zunächst noch zu, in der 16. Linie hat sie ihr Maximum erreicht, um dann langsam, aber dauernd abzunehmen. Auch in der Doppellinienserie tritt einmal eine Unterbrechung ein. Die 29., d. i. die 2. von der zweiten Kante aus gerechnet, die Kante selbst aber nicht mitgezählt, fehlt. Dafür findet sich dicht neben ihrer aus dem Bau der Serie zu erschließenden Stelle eine helle einfache Linie mit etwas größerer Wellenlänge. Ich habe die Serie bis zur 65. Linie verfolgen können. Das Heraussuchen der beiden Serien aus dem Liniengewirr hinter der dritten und vor allem hinter der vierten Kante wurde mir durch eine sehr stark vergrößerte Photographie des Atmosphärendruckspektrums von Cyan, die mir Herr Professor Dr. Kayser in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, erleichtert.

Wenn man, wie das in Figur 1 geschehen ist, beide Kurven in demselben Koordinatensystem konstruiert, so fallen jedesmal die zu zwei mit gleichen Ziffern versehenen Linien beider Serien gehörenden Ordinaten aufeinander. Das Verhältnis der Intensitäten entsprechender Linien aus beiden Serien ist also ohne weiteres aus der Figur zu entnehmen. Zunächst ist die Hauptserie die stärkere. Bei λ 3881,149 (12. Linie) durchschneiden sich die Kurven zum ersten, bei λ 3861,691 (32. Linie) zum zweiten Male.

Die Intensität der Hauptserie variiert, wie schon oben gesagt wurde, nicht mit dem Druck und der Entladungsart. Die Doppellinienserie verhält sich in dieser Beziehung anders. Bringen wir Cyangas unter geringerem Druck, im Geißlerrohr, zum Leuchten, so erscheint im Spektrum ihre Intensität geschwächt. In der Figur 1 stellt die unterste Kurve den Intensitätsverlauf der Doppellinienserie bei 4 mm Druck dar.

Vergleicht man in dem bei diesem Druck photographierten Spektrum beide Serien miteinander, so sieht man, daß eine Linie in beiden gleich ist; es ist die 26. Damit ist ein Punkt der Kurve festgelegt, die ich zunächst auch wieder aus der Serie allein be-



Figur 1.
Hauptserie und Doppellinienserie bei Atmosphärendruck und 4 mm.

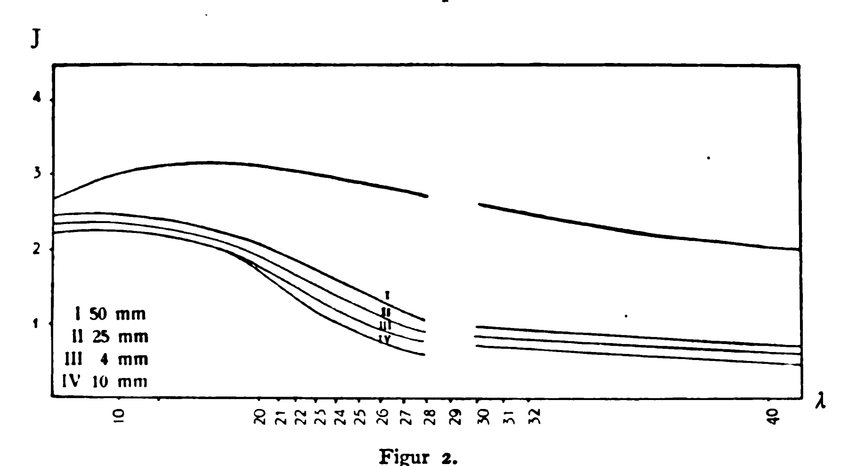
stimmte. Zur Kontrolle standen mir die Hauptserie derselben Platte und die Doppellinienserie der ersten Platte, die das Spektrum des Atmosphärendrucks zeigt, zur Verfügung.

Wie man aus der Kurve ersieht, besitzen die ersten zehn Linien dieselbe Helligkeit. Dann aber erfolgt eine Abnahme der Intensität, die bis zum Schluß anhält. Die Schwächung erstreckt sich über die ganze Serie. Aus der Figur ist leicht zu ersehen, wie groß die Intensitätsabnahme für die einzelnen Doppellinien ist.

Der niedrigste Druck, den ich angewendet habe, ist 3 mm. Zwischen den Photographien des Spektrums bei 3 und 4 mm konnte ich in der Doppellinienserie an keiner Stelle Helligkeitsunterschiede konstatieren. Die Figur 1 gilt also auch für einen Druck von 3 mm.

An dieser Stelle muß ich die Bezeichnung „Intensitätsminimum“

etwas näher erläutern. Wie wir soeben sahen, wird die Doppellinienserie bei Verminderung des Druckes in ihrem ganzen Verlaufe geschwächt. Bei der Betrachtung der Platte fällt aber nicht diese Schwächung auf, sondern ein im Intensitätsverlauf der Hauptserie vorhandenes Minimum. Da aber die Intensität der Hauptserie unter allen Umständen konstant ist, so ist auch dieses Minimum immer vorhanden. Bei Atmosphärendruck wird das Aussehen der Bande zwischen der ersten und zweiten Kante durch die hier bei weitem lichtstärkere Doppellinienserie bestimmt. Vermindern wir den Druck bis auf 3 oder 4 mm, so sinkt die Intensität der Doppellinienserie an allen Stellen unter die der Hauptserie herab. Die letztere tritt



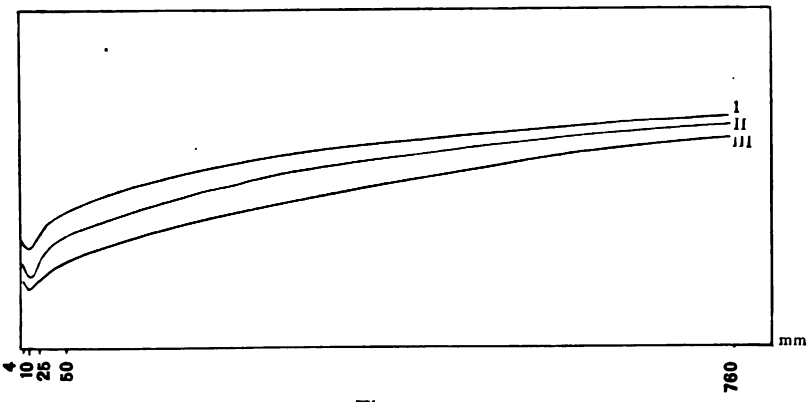
Figur 2.
Doppellinienserie bei Atmosphärendruck und bei Drucken von 4, 10, 25 u. 50 mm.

also nun in den Vordergrund, und das Minimum wird auffällig. Diese Beziehungen zwischen Druck und „Intensitätsminimum" werden durch die Figur veranschaulicht.

In ähnlicher Weise wie bei 4 mm habe ich die Intensitätskurven der Doppellinienserie bei Drucken von 10, 25 und 50 mm zu ermitteln gesucht. Bei den beiden letzten wurde mir die Feststellung der Kurven durch den Umstand erleichtert, daß je eine Linie der Doppellinienserie mit einer Linie der Hauptserie in der Helligkeit übereinstimmte; es ist dies bei 50 mm die 23. und bei 25 mm Druck die 24. Linie. Die Intensität unserer Serie bei 10 mm weicht nur auf einer kurzen Strecke vor der zweiten Kante von der bei 4 mm Druck ab. Hier war also der größere Teil der Kurve gegeben.

In welchem Maße die Doppellinienserie bei den einzelnen Drucken geschwächt ist und wieweit sie (die Serie) bei den verschiedenen Drucken in ihrer Helligkeit variiert, läßt sich leicht aus der Figur 2 erkennen. Hier sind die Intensitätskurven der Doppellinienserie bei allen Drucken eingezeichnet. Bis zur 20. Linie fallen die Kurven für 4 und 10 mm zusammen. Von da an sinkt die Intensität der Serie bei 10 mm unter die bei 4 mm Druck herab. In der 30. Linie stimmen sie wieder überein, und diese Übereinstimmung hält bis zum Schluß an. Bei 25 mm ist die Helligkeit der Serie im ganzen Verlauf etwas größer als bei 4 mm, und ungefähr um denselben Betrag ist sie bei 50 mm höher als bei 25 mm.

Aus der Figur ersieht man weiter, daß das Maximum der Schwächung in unserer Serie merkwürdigerweise nicht bei 4 mm,



Figur 3.

sondern bei 10 mm Druck liegt. Mit dem Druck variiert also die Intensität der Doppellinienserie in ähnlicher Weise, wie sich die Dichte des Wassers mit der Temperatur ändert. Bei Temperaturen ober- und unterhalb 4^0 Celsius nimmt das Volumen des Wassers zu, und bei Drucken über oder unter 10 mm wächst die Intensität der Doppellinienserie. Um dieses Verhalten der Intensität der Doppellinienserie graphisch darzustellen, habe ich in Figur 3 als Abszissen die einzelnen Drucke, bei denen Aufnahmen gemacht wurden, und als Ordinaten die Intensitäten der 23. Linie (erste Kurve), der 25. (zweite Kurve) und der 28. (dritte Kurve) in allen diesen Spektren genommen. Gehen wir also von 4 mm zu höheren Drucken über, so nimmt die Intensität zunächst noch ab, bei 10 mm hat sie ihr Minimum erreicht, dann wächst sie wieder. Je näher

wir dem Atmosphärendruck kommen, um so weniger unterscheidet sich das Aussehen des Spektrums von dem bei diesem Druck entworfenen. Der Verlauf der Kurven zwischen 50 und 760 mm ist hypothetisch, da es mir nicht gelungen ist, wenigstens noch bei einem dazwischen liegenden Druck das Spektrum zu photographieren. Bei 10 mm Druck tritt hier die relativ stärkste Schwächung unserer Serie ein, wo die absolut stärkste liegt, geht aus meinen Untersuchungen nicht hervor. Sie ergeben nur, daß es ein Druck zwischen 4 und 25 mm sein muß.

Es bleibt mir noch zu erwähnen, daß ich bei jedem der angegebenen Drucke mindestens drei Aufnahmen, die hinsichtlich der Intensitätsbeziehungen zwischen Haupt- und Doppellinienserie vollkommene Übereinstimmung zeigen, gemacht habe, indem ich zur elektrischen Entladung die früher beschriebenen drei Induktorien anwendete.

Werfen wir nun noch einen kurzen Blick auf das Verhalten der zweiten Bande bei Änderung des Druckes. Von der zweiten Kante scheinen auch zwei aus Doppellinien bestehende Serien auszugehen. Hier aber kommt nur die stärkere in Betracht, die ich bei Atmosphärendruck eine ziemliche Strecke verfolgen konnte. Sie ist zunächst schwächer als die Hauptserie der ersten Bande bei demselben Druck. Sie wird aber bald stärker. In einer Linie, der 69. beziehungsweise 39., scheinen beide Serien dieselbe Helligkeit zu besitzen. Die Intensität der Serie der zweiten Bande variiert auch mit dem Druck. Ich habe aber vergeblich versucht, den jedesmaligen Intensitätsverlauf in Kurven darzustellen. Schon hinter der zweiten, vor allem aber hinter den folgenden Kanten wird das Bild so unübersichtlich und legen sich so oft Linien der verschiedensten Serien übereinander, daß die Intensitätsschätzungen entweder unmöglich sind, oder doch ganz ungenau werden.

II.

Ich komme nun zum zweiten Teile meiner Arbeit, zur Beschreibung der Versuche, die angestellt wurden, um die bei Verminderung des Druckes auftretende Schwächung der Doppellinienserie wieder zu beseitigen. Bei einigen Linienspektren besteht ein Zusammenhang zwischen dem Druck des leuchtenden Gases, welches das Spektrum erzeugt, und der Entladungsart. Bei Erhöhung des Druckes erfahren die Linien eine Verbreiterung, die wieder ver-

schwindet, sobald man die Selbstinduktion des Stromkreises vergrößert. Die Vermutung lag nahe, daß auch beim Bandenspektrum des Cyans ähnliche Beziehungen zwischen Druck und Entladungsart beständen, die durch alle möglichen Variationen der letzteren klarzulegen ich mir nun zum Ziele setzte.

Die Entladung wurde in dreifacher Weise variiert: durch Änderung des Potentials, der Intensität des Stromes und der Kapazität des Induktoriums. Bei den oben angegebenen Drucken wurden der Reihe nach diese drei Größen geändert und das Spektrum in jedem Falle photographiert.

Um die Spannung des Stromes zu vergrößern, schaltete ich in den äußeren Stromkreis vor die eine Elektrode eine Funkenstrecke. Der Strom muß jetzt die Luftstrecke durchbrechen, der Widerstand ist gewachsen, die Spannung muß also gesteigert werden. Außerdem soll eine Funkenstrecke Temperaturänderungen bewirken. Bei kleiner Funkenstrecke soll eine Erniedrigung, bei größerer eine Erhöhung der Temperatur eintreten.[12]) Wiedemann hat gefunden, daß im zweiten Falle die zwischen den Elektroden übergehenden Elektrizitätsmengen größer geworden waren.[13])

Auf das Aussehen des Spektrums hat die eingeschaltete Funkenstrecke gar keinen Einfluß ausgeübt. Die Photographien wiesen alle das „Intensitätsminimum" auf, und eine genauere Prüfung ergab, daß die Doppellinienserie ebenso stark geschwächt war wie auf den unter demselben Druck, aber ohne Funkenstrecke im äußeren Stromkreis, hergestellten Platten.

Die Selbstinduktion des sekundären Stromkreises wurde durch Einschaltung einer Teslaspule, welche einen Widerstand von 8 Ohm und eine Selbstinduktion von 0,003 Henry besaß, gesteigert. In der Sekundärspule des Induktors werden Wechselströme induziert; durch das Geißlerrohr entlädt sich aber nur der stärkere Öffnungsstrom. Schicken wir diesen durch die Windungen einer Teslaspule, so wird seine Intensität durch den ihm entgegenfließenden Extrastrom vermindert. Der erzeugende Strom wird also nicht bloß durch den Widerstand der Spule, entsprechend dem Ohmschen Gesetz, sondern auch noch um die Größe der Intensität des Extrastromes geschwächt. Es sieht also so aus, als ob ein neuer Widerstand hinzugekommen wäre. Dieser scheinbare Widerstand oder Impedanz einer unifilar gewundenen Rolle gegen Wechselströme ist aber bedeutend größer als der Ohmsche Widerstand der Rolle. War vor-

her die Stromstärke $J = \frac{E}{W}$, wo E das Potential des Öffnungsstromes und W den Gesamtwiderstand im sekundären Stromkreis bedeutet, so ist jetzt, nach Einschaltung einer Drosselspule, wie eine solche Teslaspule auch genannt wird, $J = \frac{E}{W + W_1 + Impedanz}$, wo W_1 der Widerstand der Spule ist.

Durch Vergrößerung der Selbstinduktion wird aber nicht bloß die Intensität des Stromes, sondern auch die Periode, d. h. die Zeit, die bei der oszillierenden Entladung durch das Geißlerrohr von einer Stromumkehrung bis zur andern verfließt, geändert. Nach Kirchhoff ist $T = \frac{\pi \sqrt{2 \beta P}}{c}$, wo T die Periode oder Schwingungsdauer, β die Kapazität, P das Selbstpotential und c die kritische Geschwindigkeit bedeutet. Danach nimmt also mit der Selbstinduktion die Schwingungsdauer zu.

Eine dritte Wirkung der vermehrten Selbstinduktion besteht endlich in einer Temperaturänderung der oszillierenden Entladung. Kirchhoff zeigt in der schon zitierten Arbeit, daß durch Einschaltung von Selbstinduktion sowohl eine Erniedrigung als auch eine Erhöhung der Temperatur erreicht werden könne. Aus dem Umstande, daß die Schwingungsdauer mit der Selbstinduktion wächst, folgert Hemsalech,[14]) daß die „mittlere Intensität einer Schwingung und damit die Temperatur geringer wird".

Andere Physiker glauben dagegen aus dieser Tatsache auf das Gegenteil, auf eine Temperaturerhöhung schließen zu dürfen.

Wie die Verhältnisse in Wahrheit aber auch liegen mögen, im Intensitätsverlauf der Doppellinienserie hat auch die Vermehrung der Selbstinduktion nicht die gewünschte Änderung hervorrufen können.

Dieselbe wurde erst durch die Vergrößerung der Kapazität des Induktoriums erreicht. Zu dem Zwecke schaltete ich in den Stromkreis eine oder mehrere Leydenerflaschen von je 0,0027 Mikrofarad, indem ich das eine Ende der Sekundärspule mit der inneren, das andere Ende mit der äußeren Belegung verband. Das vorhin angeführte Kirchhoffsche Gesetz sagt aus, daß das Quadrat der Schwingungsdauer nicht bloß der Selbstinduktion, sondern auch der Kapazität des Stromkreises proportional ist. Auf die Periode der Oszillationen macht sich also ein Einfluß von Selbstinduktion und Kapazität im gleichen Sinne geltend. Daneben hat die letztere noch eine andere Wirkung. Je größer nämlich die Kapazität wird,

um so mehr wachsen die bei jeder Oszillation im Geißlerrohr übergehenden Elektrizitätsmengen.

Durch Steigerung der Kapazität des Induktoriums wurde das „Intensitätsminimum“ zum Verschwinden gebracht. Freilich genügte dazu eine Leydenerflasche nicht vollständig. In diesem Falle nahm zwar die Helligkeit der Doppellinienserie zu, aber die Schwächung war doch nur zum Teil beseitigt. Brachte ich dagegen zwei Leydenerflaschen in den Stromkreis, so wies die Doppellinienserie dieselbe Intensität wie beim Atmosphärendruck auf.

Die Vergrößerung der Kapazität des Stromkreises hebt also die Schwächung unserer Serie auf. Die Frage, welche von den Wirkungen der Kapazität auf die Entladungsart oder auf die Temperatur und Dichte des Gases die wahre Ursache sei, bleibt aber immer noch offen und zwar aus dem Grunde, weil wir keine von den äußeren Bedingungen des Spektrums allein variieren können. Ja, wir wissen noch nicht einmal sicher, was sich alles mit einer Bedingung ändert, um von der Größe der einzelnen Änderungen ganz zu schweigen.

Selbstinduktion und Kapazität verlängern die Periode der Oszillationen. Wäre die Intensität der Doppellinienserie von der Schwingungsdauer abhängig, so müßte sie erst recht so groß sein wie beim Atmosphärendruck, wenn sich Selbstinduktion und Kapazität zusammen im Stromkreis befinden. Dann würden sich nämlich beide in ihrer Wirkung verstärken. Auf den Photographien, die unter diesen Bedingungen hergestellt wurden, zeigt die Doppellinienserie aber eine kleine Schwächung. Danach scheint ein Einfluß der Schwingungsdauer auf die Intensität unserer Serie nicht vorhanden oder doch wenigstens sehr gering zu sein.

Zusammenfassung.

Im Geißlerrohr werden durch die elektrische Entladung die nach der Elektronentheorie aus einem positiven Kern und darum kreisenden negativen Elektronen bestehenden Molekeln des Cyangases in die aus der Struktur der Molekeln sich ergebenden Schwingungen versetzt. Wie schnell die einzelnen Elektronen schwingen, und wie groß die jedesmaligen Amplitüden sind, das ergibt sich aus der Lage bzw. der Intensität der Linien im Spektrum. Vermindert man, vom Atmosphärendruck ausgehend, den Druck des Gases, so nimmt die Intensität unserer Serie ab. Die Elektronen, welche durch ihre Bewegung die Doppellinienserie erzeugen,

schwingen jetzt mit kleinerer Amplitüde als beim Atmosphärendruck, d. h. die in ihrer Bewegung steckende Energie ist kleiner geworden. Die Energie, die den Gasmolekeln zu ihren Schwingungen durch die Entladung zugeführt wird, nimmt also mit dem Druck ab. Bei einem Drucke zwischen 4 und 25 mm tritt das Maximum in der Schwächung der Doppellinienserie auf, hier ist also das Minimum der zugeführten Energie zu suchen. Für meine Versuche war es ein Druck von 10 mm. Bei 4 und 25 mm Druck ist unsere Serie weniger geschwächt, die kinetische Energie ist gewachsen. Sie nimmt weiter zu, wenn wir von 25 mm zu höheren Drucken übergehen.

Die Quantität der bei jedem einzelnen Drucke den Gasmolekeln mitgeteilten Energie blieb konstant, wenn ich durch Einschaltung einer Funkenstrecke das Potential vergrößerte oder durch Vermehrung der Selbstinduktion des Stromkreises die Intensität herabsetzte und die Periode der einzelnen Oszillationen verlängerte, d. h. in der Helligkeit der Doppellinienserie waren keine Veränderungen wahrzunehmen.

Nahm dagegen nicht bloß die Schwingungsdauer zu, sondern wuchs auch die in jeder Oszillation übergehende Elektrizitätsmenge, was durch Vergrößerung der Kapazität des Induktors bewirkt wurde, so wurde die Intensität der Doppellinienserie größer. Zwei Leydenerflaschen im Stromkreis genügten zur Herstellung des normalen Spektrums. Den schwingenden Gasmolekeln wurde also dieselbe Energie mitgeteilt wie beim Atmosphärendruck.

Druckverminderung und Kapazitätssteigerung kompensieren sich also in ihrer Wirkung auf das Aussehen der Doppellinienserie. Die Energie, die erstere den vibrierenden Molekeln entzieht, wird durch letztere also wieder ersetzt. Ob diese Energieänderung durch eine oder mehrere Bedingungen und von welcher beziehungsweise von welchen sie hervorgerufen wird, das läßt sich aus den angestellten Versuchen nicht mit Sicherheit feststellen. Die Schwingungsdauer kommt aber als Ursache, wie es scheint, nicht in Frage.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Kayser für die freundliche Unterstützung meiner Arbeit durch seinen Rat und für das Interesse, das er ihr allzeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Professor Dr. Konen in Münster bin ich für eine wichtige Angabe zu Dank verpflichtet.

Literatur.

1) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente. Abh. Berl. Akad. 1861. 63—95.

2) A. Hagenbach und H. Konen, Über das Bandenspektrum des Stickstoffs bei Atmosphärendruck. Phys. Zeitschrift. **4.** 227—229. 1903.

3) H. Deslandres, Observations spectrales de la comète Borelly. C. R. **137.** 393—397. 1903.

4) H. Deslandres, Groupe de bandes négatif de l'air avec une forte dispersion. Variation du spectre avec la pression. C. R. **139.** 1174. 1904.

5) H. Deslandres et D'Azambuja, Variations des spectres de bandes du carbone avec la pression et nouveaux spectres de bandes du carbone. C. R. **140.** 917. 1905.

6) A. Hagenbach, Über Bandenspektra. Festschrift, Adolf Wüllner gewidmet zum siebzigsten Geburtstage. 1905.

7) A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. 1905.

8) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn. Zeitschr. f. wiss. Phot. **I.** 1903.

9) Franz Jungbluth, Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der dritten Cyanbandengruppe. Inaug.-Diss. Bonn. 1904.

10) J. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journ. **6.** 65 bis 76. 1897.

11) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 484.

12) K. Kerkhoff, Über Temperaturen in Geißlerschen Röhren. Inaug.-Diss. Bonn. 1900.

13) E. Wiedemann, Über elektrische Entladungen in Gasen. Wied. Ann. **20.** 756—798. 1883.

14) G. A. Hemsalech, Sur les spectres des décharges oscillantes. C. R. **129.** 285—288. 1899.

Referate.

Bücherbesprechungen.

A. Voigt. Deutsches Vogelleben. 156 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1908. („Aus Natur und Geisteswelt", Bd. 221.) M. 1.—.

Der Inhalt des vorliegenden, mit großer Liebe und Sorgfalt zusammengestellten Büchleins scheint vom Gegenstand unserer Zeitschrift weit abzuliegen; indessen ist bei dem immer wachsenden Interesse an sogenannten „Naturukunden" jede Schrift für den wissenschaftlichen Photographen von Bedeutung, die ihm das Eindringen in die Wunder der lebenden Natur erleichtert. So wird auch jeder, der mit der Kamera die Ornithologie zu bereichern strebt, bei dem Suchen nach Objekten durch die anregenden Ausführungen des Verf.s aufs beste unterstützt werden. K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 2.

Zur Messung der anomalen Dispersion im Natriumdampf.

Von

D. Roschdestwensky.

Mit 2 Tafeln.

Die Messung der anomalen Dispersion des Na-Dampfes in der Nähe der Linien D_1 und D_2 beansprucht ein besonderes Interesse, weil es sich um den einfachsten Fall handelt, für den sich die Grundlagen der Dispersionstheorie experimentell nachprüfen lassen. Wood[1]) hat bekanntlich gewisse große Schwierigkeiten, die sich dieser Messung entgegenstellten, überwunden und als Erster quantitative Resultate erhalten. Alle bisherigen Versuche[2]) aber, aus den Woodschen Zahlen die Konstanten der Dispersionsformel für D_1 und D_2 getrennt zu erhalten, schlugen fehl. Wood selbst verzichtete auf diese Berechnung wohl aus Rücksicht auf die Ungenauigkeit seiner Zahlen.

Das Ziel meiner Arbeit war, den Verlauf der Dispersion möglichst nahe bis an die Linien D_1 und D_2 messend zu verfolgen um gewisse Formeln der Dispersionstheorie nachzuprüfen und die Konstanten in ihnen zu bestimmen. Da ich leider gezwungen bin, meine Arbeit für einige Zeit zu unterbrechen, so erlaube ich mir im folgenden über diejenigen Resultate zu berichten, die zu erhalten mir bisher gelungen ist, und kurz die Methoden zu skizzieren, welche — wie mir scheint — bei der weiteren Untersuchung dieser Erscheinungen nützlich sein können. Dabei muß ich aber betonen, daß mich die Unterbrechung meiner Arbeit verhindert hat, den Verlauf der Dispersionskurve besonders zwischen D_1 und D_2 mit jenem Grad der Genauigkeit auszumessen, den die Methode zuläßt.

Die Methode, deren ich mich bediente, wurde zuerst von Puccianti[3]) benutzt. Die Vorzüge, welche sie für diesen Zweck vor den anderen Methoden besitzt, haben sich besonders in den erfolgreichen Arbeiten von Loria[4]) bewährt, deren letztere sich ebenfalls auf die anomale Dispersion in Na-Dämpfen bezieht. Das Wesen

dieser Methode besteht in folgendem. Das Michelsonsche Interferometer wird mit einer weißen Lichtquelle beleuchtet. Eine Linse projiziert die horizontalen farbigen Interferenzstreifen, von denen der mittlere dem Gangunterschied Null entspricht, auf den vertikalen Spalt eines Spektrographen. Man sieht dann das Spektrum von schwarzen und weißen Streifen durchzogen. Der mittlere ist genau horizontal. Die übrigen besitzen eine mit wachsender Ordnungszahl zunehmende Neigung, und zwar die oberen in entgegengesetzter Richtung wie die unteren. Sie entsprechen der Gleichung $\varDelta = \varkappa \lambda$, wo $\varDelta$ der Gangunterschied, λ die Wellenlänge und $\varkappa$ die Streifenordnung ist. Die anfängliche Lage des mittleren Interferenzstreifens wählen wir als x- oder λ-Achse, den vertikalen Spalt als y-Achse. Bei jenem Grad der Annäherung, welcher für alles Folgende gefordert wird, erweist sich $\varDelta$ nur von y abhängig und ist proportional zu y:

$$\varDelta = b y = k \lambda .$$

Wenn aber in einem Arm des Interferometers ein Körper der Dicke d und des Brechungsexponenten $n = 1 + f(\lambda)$ eingeführt wird, so tritt an die Stelle der obigen Gleichung die folgende Gleichung für y und λ:

$$b y - f(\lambda) \cdot d = k \lambda .$$

Der Streifen, welcher anfänglich der mittlere war — er entspricht $\varkappa = 0$ — geht also über in die Kurve:

$$y = \frac{d}{b} f(\lambda) . \qquad (1)$$

Dieser Streifen zeichnet somit unmittelbar die Dispersionskurve.

Im vorliegenden Experiment bestand der dispergierende Körper aus einer angenähert homogenen Schicht von Na-Dampf, ca. 5 cm dick, nach der Methode von Wood hergestellt. Das Photogramm 2 zeigt den Verlauf der obenbesprochenen Streifen, wie sie durch die anomale Dispersion des Na-Dampfes geliefert werden. Mit Hilfe eines Fadenkreuzes, welches in zwei zueinander senkrechten Richtungen beweglich ist, könnte man die Verschiebung der Streifen ausmessen und somit $f(\lambda)$ berechnen. Diesem Verfahren erwachsen aber Schwierigkeiten aus der Empfindlichkeit des Interferometers gegen Temperaturänderungen. Besonders schädlich wirkte in dieser Beziehung die Nähe der Bogenlampe, welche als Lichtquelle diente, und die Anwesenheit der auf 200—400° erwärmten Röhre mit dem Na-Dampf. Während der Zeit, welche nötig ist um den einzelnen

Streifen durchzumessen, bewirkten jene Erwärmungen ein unaufhörliches Wandern des Streifens. Daß Loria volle Unbeweglichkeit der Streifen erreichte, erklärt sich daraus, daß er an Stelle einer Bogenlampe eine Nernstlampe als Lichtquelle benutzte, und daß die Armlänge seines Interferometers die beträchtliche Länge von 60 cm hatte. Der letztere Umstand vermindert die Erwärmung, welche von der Strahlung der heißen Woodschen Röhre herrührt.

Wünscht man, wie ich beabsichtigte, die Dispersionskurve möglichst nahe bis an die Absorptionslinien zu verfolgen, so bringen beide Umstände in anderer Richtung einen wesentlichen Nachteil. Beide vermindern die Lichtstärke im Spektroskop und machen also die Anwendung starker Dispersion und Vergrößerung unmöglich.

Bei der primitiven Konstruktion des Interferometers, welches mir zur Verfügung stand, stellte es sich bald heraus, daß eine volle Unbeweglichkeit der Streifen sich nicht erreichen lassen würde. Andererseits strebte ich von vornherein im Hinblick auf das Ziel meiner Arbeit möglichst große Dispersion an. Um vor allem die dazu erforderliche Lichtstärke zu erreichen, benutzte ich als Lichtquelle den Krater einer 25 Ampère-Bogenlampe und arbeitete mit einer Armlänge von 20 cm im Interferometer. Bei Anwendung möglichsten Wärmeschutzes unterblieb eine Wanderung der Streifen von einer Streifenbreite pro $^1/_4$ Stunde. Zur spektralen Zerlegung des Lichtes stand mir ein großes ebenes Gitter[5]) mit 14438 Linien pro Inch zur Verfügung, dessen Besonderheit darin bestand, daß es ein außerordentlich intensives Spektrum zweiter Ordnung lieferte.

Ein kleines Gebiet des Spektrums mit Interferenzstreifen wurde photographiert und die Spektrogramme in zwei Richtungen ausgemessen. Die Länge des Spektrogramms war 2,5 cm, was 140 Å.E. entspricht, da die Entfernung der *D*-Linien 1,1 mm betrug. Die vorliegenden Spektrogramme sind 10mal vergrößert; das entspricht der Größe nach ungefähr dem Bilde, welches unmittelbar im Spektroskop mit starkem Okular beobachtet wurde.

Figur 1 zeigt horizontale Interferenzstreifen. In Wirklichkeit haben sie alle, außer einem, eine Neigung, doch ist dieselbe kaum zu bemerken, da die Wellenlänge auf dem Photogramm vom einen bis zum anderen Ende sich weniger als um $2\,^0/_0$ ändert.

Figur 2 zeigt schwache anomale Dispersion bei kleinen Dichten des Na-Dampfes. Die Krümmung der Interferenzstreifen ist fast bis zur Absorptionslinie zu verfolgen. Es ist leicht einzusehen, welche

Linien zwischen D_1 und D_2 und zu beiden Seiten von ihnen zueinander gehören, d. h. früher einen horizontalen Streifen bildeten.

Bei Figur 3 ist das schon unmöglich, man müßte dazu schon Messungen ausführen. Zugleich bemerkt man auf Figur 3, daß man die Streifen nicht mehr bis zur Absorptionslinie verfolgen kann. Noch bevor sie die Absorptionslinie erreicht haben, steigen die Streifen rasch und werden fast vertikal. Die in horizontaler Richtung, d. h. parallel der λ-Achse genommene Entfernung der Streifen voneinander wird bei Annäherung an die Absorptionslinien immer kleiner und die Streifen selbst immer dünner. Bald drängen sie sich so zusammen, daß das Spektroskop sie nicht mehr auflösen kann, und sie zu einem „grauen Gebiet" links und rechts von den D-Linien zusammenfließen. Da die Dispersion bei den D-Linien rasch anwächst, ist der Übergang von verhältnismäßig großen Entfernungen zwischen den Streifen zu dem „grauen Gebiet" sehr steil, so daß die Grenze des „grauen Gebietes" ziemlich scharf ist. Das sieht man auf Figur 3 und ebenfalls auf Figur 4 und Figur 5.

Beim Anwachsen der Dichte des Na-Dampfes wird das „graue Gebiet" immer breiter, was man deutlich an Figur 4 und Figur 5 sieht, wo das „graue Gebiet" um D_1 und D_2 sich bis auf den doppelten Abstand dieser Linien erweitert. Besonders scharf ist die Erscheinung zwischen den Linien D_1 und D_2, wo die zwei grauen Gebiete beim Anwachsen der Na-Dampfdichte sich erweitern und dabei sich einander nähern. Zuletzt bleibt zwischen D_1 und D_2 nur ein schmaler heller Streifen übrig, welchen einige fast vertikale feine Streifen durchziehen und der links und rechts ziemlich scharf vom grauen Gebiete begrenzt ist. Einigermaßen kann man die Erscheinung in Figur 4 sehen, aber in der Reproduktion ist auch nicht angenähert die Schärfe geblieben, mit welcher sie unmittelbar mit dem Okular beobachtet wurde. Es hat sich nämlich erwiesen, daß man den Faden des Okularmikrometers mit ausreichender Genauigkeit auf die Mitte dieses Streifens einstellen kann. Die Mitte entspricht dem Minimum der Dispersion, d. h. dem Inflexionspunkt der Dispersionskurve; er ist viel näher zu D_1 als zu D_2.

Die Möglichkeit diesen Punkt zu bestimmen beseitigt einen wichtigen Mangel der Spektrogramme, nämlich die Unbestimmtheit der Abszissenachse. Diese Achse verschiebt sich fortwährend zusammen mit den Interferenzstreifen wegen Temperaturschwankungen im Interferometer, und der Moment der Aufnahme des Spektrogrammes bleibt unbestimmt.

Nehmen wir an, daß die Formeln der anomalen Dispersion richtig sind; dabei können wir die Wellenlängen in der Nähe von D_1 und D_2 als konstant ansehen, soweit sie nicht in Ausdrücken der Form $\lambda - \lambda_1$, $\lambda - \lambda_2$ vorkommen. Dann erhalten wir:

$$n - 1 = \frac{m_1(\lambda - \lambda_1)}{(\lambda - \lambda_1)^2 + n_1^2} + \frac{m_2(\lambda - \lambda_2)}{(\lambda - \lambda_2)^2 + n_2^2}, \qquad (2)$$

wo n_1, n_2, m_1, m_2 Konstanten sind. Nach den Angaben von Geiger[6]) kann man in unmittelbarer Nähe von D_1 und D_2 auch die Größen n_1 und n_2 im Vergleich zu $\lambda - \lambda_1$ und $\lambda - \lambda_2$ vernachlässigen. In diesem Falle ist:

$$n - 1 = \frac{m_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{m_2}{\lambda - \lambda_2}. \qquad (3)$$

Das Minimum der Dispersion ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{d^2 n}{d\lambda^2} = 0 = \frac{m_1}{(\lambda_0 - \lambda_1)^3} + \frac{m_2}{(\lambda_0 - \lambda_2)^3}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{(\lambda_0 - \lambda_1)^3}{(\lambda_2 - \lambda_0)^3}.$$

Außerdem bestimmt sich die Abszissenachse aus Gleichung (3) mittels der Bedingung $n - 1 = 0$, oder

$$\frac{\lambda'_0 - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda'_0} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Folglich können wir λ'_0, d. h. einen Punkt auf der Kurve, für welchen immer $n - 1 = 0$, bestimmen, wenn wir $\frac{m_1}{m_2}$ kennen. Es leuchtet ein, daß die Abszissenachse diesen Punkt normal zu den Spektrallinien durchkreuzt.

Alle Messungen von λ_0 wurden mittels Okularmikrometer, und nicht auf Spektrogrammen ausgeführt.

Es wäre richtiger den Einstellpunkt des Fadens als den Punkt zu definieren, wo der Abstand der Interferenzstreifen voneinander am größten ist, doch stimmen beide Definitionen praktisch mit mehr als ausreichender Genauigkeit überein.

Gewiß hat die Größe $\frac{m_1}{m_2}$ auch ein selbständiges Interesse. Zwei vollständig unabhängige Bestimmungen von λ_0 ergaben für die Größe $\frac{m_1}{m_2}$ 1,89 und 1,84. Diese Bestimmungen sind in gewissem Maße unabhängig von der Wanderung der Streifen bei Temperaturschwankungen; darin besteht ein Hauptvorzug der Methode.

Bis jetzt ist die volle Ausmessung nur eines Spektrogrammes ausgeführt und zwar im Stadium der Erscheinung, welches Figur 2 entspricht, d. h. bei sehr kleiner Dampfdichte. Darum ist es mir gelungen, bei den Messungen der Linien D_1 und D_2 bis auf den Abstand 0,3 Å.E. nahe zu kommen. Die experimentelle Kurve, welche ich im Maßstab 1 A.E. = 1 cm und in entsprechendem Maßstab für $n - 1$ zeichnete, erwies sich als ziemlich glatt, obwohl sie 34 experimentell bestimmte Punkte zwischen den D-Linien (12 Punkte) und zu beiden Seiten von ihnen enthielt. Die auf Grund von $\frac{m_1}{m_2} = 1{,}86$ und dem am besten passenden Werte von m_2 ausgerechnete Kurve schmiegt sich ziemlich eng der experimentellen Kurve an, jedoch ist eine Verschiebung der experimentellen Kurve in der Richtung der kleineren λ um 0,15 Å.E. zu bemerken, so daß die Wellenlängen beider D-Linien um 0,15 Å.E. kleiner als tatsächlich erscheinen. Da ich noch nicht vollständig überzeugt bin, daß kein Fehler vorliegt (obschon ein Meßfehler dieser Größe fast ausgeschlossen ist), so enthalte ich mich vorläufig der Anführung meiner Zahlen und Kurven, bis ich dieselben sorgfältig durchgeprüft und möglichst viel Messungen bei verschiedenen Dampfdichten und nach verschiedenen Methoden ausgeführt habe.

Der größte bestimmte Brechungsexponent betrug $1 + 13 \cdot 10^{-6}$; $m_{D_2} = 4{,}4 \cdot 10^{-14}$, $m_{D_1} = 2{,}4 \cdot 10^{-14}$. (Für Voigts ϱ_{D_2} [Elektro- und Magnetooptik] erhält man $1{,}5 \cdot 10^{22}$.)

Bemerkenswert ist, daß die Größe $\frac{m_1}{m_2}$ nach Geyers Bestimmungen für die Na-Flamme einen ganz verschiedenen Wert hat; nämlich:

$$\varrho_{D_2} = 4{,}83 \cdot 10^{23},\ \varrho_{D_1} = 1{,}63 \cdot 10^{23};\ \frac{m_1}{m_2} = \frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}} = \frac{4{,}83}{1{,}63} = 3.$$

Die Abweichung ist so groß, daß es lohnend wäre $\frac{m_1}{m_2}$ für die Na-Flamme nach derselben Methode, wie es für die Na-Dämpfe geschehen ist, zu bestimmen. Diese Bestimmung dürfte keine besonderen Schwierigkeiten bereiten.

Zweifellos wäre ein Interferometer vorzuziehen, welcher genügend unempfindlich gegen Temperaturänderungen ist und unbewegliche Streifen liefert, dann könnte man direkt die Wellenlänge bestimmen, für welche $n = 1$ immer gleich Null bleibt. Jedoch ist nicht zu vergessen, daß eine sehr kleine Verschiebung der Streifen schon einen großen Fehler in der Bestimmung von $\frac{m_1}{m_2}$ verursacht.

Jedenfalls ist für diesen Zweck das Interferometer von Jamin dem Michelsonschen vorzuziehen, da Temperaturschwankungen auf dasselbe weniger wirken, und ich hoffe $\frac{m_1}{m_2}$ auch nach dieser Methode zu bestimmen.

Schließlich könnte man für Dämpfe kleiner Dichte die Wellenlänge zwischen D_1 und D_2, für welche $n = 1$ ist, aus jenen Teilen der Interferenzstreifen bestimmen, welche genügend weit von D_1 und D_2 liegen, und für welche praktisch $n = 1$ ist.

Bei großer Dampfdichte oder bei langen Dampfsäulen bildet sich, wie wir oben gezeigt haben, um jede D-Linie ein graues Gebiet, das der Messung nicht zugänglich ist. Obwohl in diesen Gebieten die Streifen so eng beisammen liegen, daß sie durch das Spektroskop nicht aufgelöst werden, so bleibt doch ihr vertikaler Abstand voneinander ungeändert.

Das sieht man sofort aus (1) und der Gleichung des Streifens nächster Ordnung:

$$by' - df(\lambda) = (k + 1)\lambda.$$

Der vertikale Abstand ist $y' - y = \frac{\lambda}{b}$. Andererseits ist bekannt, daß die Einführung eines Gangunterschiedes in einen Arm des Interferometers — durch die Verschiebung des Spiegels oder Einführung einer planparallelen Platte — eine Neigung der Interferenzstreifen entsteht, welche mit dem Gangunterschied wächst, wobei die Streifen immer vertikaler werden und sich zusammenschieben, so daß bei sehr großem Gangunterschied das Spektroskop die benachbarten Streifen nicht mehr auflösen kann. Jedoch bleibt auch in diesem Falle der Abstand der Streifen in vertikaler Richtung gleich $\frac{\lambda}{b}$. Es liegt der Gedanke nahe, die durch den anomal dispergierenden Körper verursachte Neigung bei kleinem Gangunterschied durch eine entgegengesetzte Neigung zu kompensieren, welche ein Körper von normaler, d. h. schwacher Dispersion, aber bei großem Gangunterschied verursacht. Bringen wir den einen Körper in einen Arm des Interferometers, den anderen Körper in den anderen Arm und schreiten wir von kleinem λ, für welches die Wirkung des ersten (anomal dispergierenden) Körpers verschwindend klein ist, zu größerem λ, so wird die große Neigung der Streifen (wegen des großen Gangunterschiedes) allmählich kompensiert und erreicht den Wert Null, d. h. die Streifen werden parallel der λ-Achse und dabei sichtbar, da ihr vertikaler Abstand unverändert gleich $\frac{\lambda}{b}$ ist. Darauf

fängt die anomale Dispersion zu überwiegen an, die Neigung ändert ihr Zeichen, wächst schnell an und bald verlieren sich die Streifen im grauen Gebiete.

Derjenigen Lage der Streifen, welche parallel der λ-Achse ist, entspricht ein Maximum oder Minimum von y, und zwar ein Maximum auf einer Seite der Absorptionslinie, ein Minimum auf der anderen. Bei genügend großem Gangunterschied und nicht zu kleiner Dampfdichte sind Maximum und Minimum sehr scharf ausgeprägt. Die Kurven ändern das Zeichen der Neigung unter einem scharfen Winkel, so daß man ein spitzes **V** erhält (im Falle eines Minimums; für das Maximum ist das **V** umzukehren). Eine Reihe solcher Kurven sieht wie eine Reihe aufeinander gestülpter **V** aus. Die Einstellung des Fadens des Okularmikrometers auf diese Maxima und Minima geschieht mit demselben Grad der Genauigkeit, mit welchem man ein Fadenkreuz auf die Spektrallinien einstellen kann. Also kann ihr Abstand von der Absorptionslinie mit großer Genauigkeit ausgemessen werden.

Mathematisch läßt sich die Frage sehr leicht erledigen. Möge der Gangunterschied durch Platten verursacht sein, welche den Brechungsexponenten $p - q\lambda$ haben, wo p und q positive Konstanten sind. In dem zu untersuchenden sehr kleinen Spektralgebiet kann man für jeden normal dispergierenden Körper p und q so bestimmen, daß die obige bequeme Interpolationsformel den Brechungsexponenten mit vollkommen ausreichender Genauigkeit darstellt. Dann erhalten wir, wie früher

$$by - df(\lambda) + d'(p - 1 - q\lambda) = k\lambda.$$

Die λ der Maxima und Minima bestimmen sich aus der Gleichung $\frac{\partial y}{\partial \lambda} = 0$, d. h.

$$-d\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} - d'q = k,$$

oder

$$\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} = -\frac{k + d'q}{d}.$$

Es ist leicht zu zeigen, daß man für die Abszissenachse, d. h. für $y = 0$ mit großer Genauigkeit

$$k + d'q = \frac{d'(p - 1)}{\lambda}$$

setzen kann. Daraus folgt:

$$\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} = -\frac{d'(p - 1)}{d\lambda}.$$

Man sieht aus dieser Formel leicht, daß man durch Einführung von planparallelen Platten verschiedener Dicke d' und durch Ausmessung der entsprechenden Maxima und Minima die Kurve der Dispersion $\frac{\delta f(\lambda)}{\delta \lambda}$ erhalten kann, welche für die Prüfung der theoretischen Formeln ebenso wichtig ist wie die Kurve des Brechungsexponenten $f(\lambda) = n - 1$.

Setzen wir in die letzte Gleichung den Ausdruck für $f(\lambda)$ aus (3), so erhalten wir:

$$\frac{m_1}{(\lambda - \lambda_1)^2} + \frac{m_2}{(\lambda - \lambda_2)^2} = \frac{d'(n-1)}{d\lambda}.$$

Wie früher betrachten wir in der rechten Seite der Gleichung λ als konstant und setzen

$$\frac{m_1 \, d\lambda}{d'(p-1)} = \alpha_1 \quad \text{und} \quad \frac{m_2 \, d\lambda}{d'(p-1)} = \alpha_2.$$

Dann wird

$$\frac{\alpha_1}{(\lambda-\lambda_1)^2} + \frac{\alpha_2}{(\lambda-\lambda_2)^2} = 1.$$

Das Experiment gibt unmittelbar die Wurzeln dieser Gleichung, d. h. die Wellenlängen die den Maxima und den Minima entsprechen. Wir bezeichnen sie durch λ', λ'', λ''', λ^{IV}.

Die Koeffizienten der Gleichung lassen sich leicht nach den bekannten Wurzeln ausrechnen. Da es bequem ist nicht die Größen λ' usw., sondern die Entfernungen der Maxima und Minima von λ_1 und λ_2 zu bestimmen, so führen wir diese Größen, d. h. $\delta' = \lambda_1 - \lambda'$; $\delta'' = \lambda'' - \lambda_1$; $\delta''' = \lambda_2 - \lambda'''$; $\delta^{IV} = \lambda^{IV} - \lambda_2$ ein.

Dann erhalten wir vier Gleichungen:

$$\delta' - \delta'' - \delta''' - \delta^{VI} = 0. \tag{4}$$

$$\alpha_1 = \delta' \delta'' \left[1 + \frac{\delta' - \delta''}{\lambda_2 - \lambda_1} - \frac{\delta''' \delta^{IV}}{(\lambda_2 - \lambda_1)^2}\right]. \tag{5}$$

$$\alpha_2 = \delta''' \delta^{IV} \left[1 + \frac{\delta' - \delta''}{\lambda_2 - \lambda_1} - \frac{\delta' \delta''}{(\lambda_2 - \lambda_1)^2}\right]. \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} &(\lambda_2 - \lambda_1)^3(\delta' - \delta'') + (\lambda_2 - \lambda_1)^2(\delta' - \delta'')^2 - \\ &(\lambda_2 - \lambda_1)(\delta' - \delta'')(\delta' \delta'' + \delta''' \delta^{IV}) + 2\,\delta' \delta'' \delta''' \delta^{IV} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Würde nur eine Absorptionslinie existieren, so hätten wir — analog dem angeführten — zwei Gleichungen, von denen die erste die Symmetrie der Erscheinung zu beiden Seiten der Absorptionslinie darstellen würde; die zweite würde die einzige Konstante bestimmen, die den obigen α_1 und α_2 analog ist. Bei zwei Absorptionslinien ist alles selbstverständlich komplizierter. Die Größen α_1

und α_2 erhalten ein Korrektionsglied in geraden Klammern. Trotzdem bestimmen sich die Größen α_1 und α_2 bequem aus experimentellen Daten; aus α_1 und α_2 bestimmen sich nachher die Konstanten m_1 und m_2. Ungenau ist nur die Bestimmung der Größe $\delta' - \delta''$, die als Differenz zweier kleiner Zahlen δ' und δ'' auftritt. Jedoch kann auch diese Größe viel genauer aus Gleichung (7) bestimmt werden, wo Produkte statt Differenzen auftreten.

Benutzen wir diese letzte Bemerkung, so können wir, wenn nur Gleichung (3) anwendbar ist, λ_1 ausrechnen, ohne sie unmittelbar zu messen; es ist nämlich:

$$\lambda_1 = \frac{\lambda' + \lambda''}{2} + \delta' - \delta''.$$

Diese Möglichkeit ist sehr wichtig, um die Verschiebungen von λ_1 und λ_2, welche bei Veränderungen der Dampfdichte und der Temperatur eintreten, zu verfolgen, da es oft schwierig ist, die Mitte der verschwommenen Absorptionslinie unmittelbar auszumessen. $\delta' - \delta''$ kommt in der letzten Formel nur als Korrektionsglied vor, und eine ungefähre Kenntnis der Mitte der Absorptionslinie genügt, um diese Größe mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Ist Gleichung (3) nicht anwendbar, so wird dies eine Veränderlichkeit von α_1 und α_2 zur Folge haben. Dann muß man die Gleichung ändern. Es ist zum Beispiel möglich, daß man in unmittelbarer Nähe der Absorptionslinien die Gleichung (2) anwenden muß. Auch in diesem Falle kann die obige Methode angewandt werden und man kommt zu bemerkenswerten Resultaten, die ich jetzt nicht näher erörtern werde.

Der Vorzug der beschriebenen Methode, soweit sie hier skizziert wurde, liegt in der bequemen spitzen Form der Maxima und Minima und in der damit verbundenen Möglichkeit der genauen Messung der ihnen entsprechenden Wellenlängen. Sehr wichtig ist auch der Umstand, daß die Wanderung der Streifen bei Temperaturänderungen (wenn letztere nicht zu groß sind) keinen Einfluß auf das Endresultat hat. In der Tat ist es leicht einzusehen, daß eine kleine Verschiebung der Streifen nur unbedeutend kleinen Änderungen der Größe $d'(p - 1)$ äquivalent ist.

Messungen habe ich nach dieser Methode noch nicht ausgeführt, doch eine qualitative Prüfung alles dessen, was die Theorie verlangt, hat stattgefunden; insbesondere konnte festgestellt werden, daß die Maxima und Minima wirklich eine für die Messungen sehr bequeme spitze **V**-Form haben.

Dem Wesen nach entspricht diese Methode der Methode der Achromotisierung der Interferenzstreifen bei großem Gangunterschied, welche Wood[7]) auf die Na-Dämpfe angewandt hat. Noch früher wurde diese Methode von Gouy[8]) angegeben, der auch die Bemerkung gemacht hat, daß die Interferenzstreifen auch bei großen Gangunterschieden im Spektroskop wieder auftreten müssen, wenn man in einen Arm des Interferometers einen Körper mit entsprechend gewählter großer Dispersion einführt.

St. Petersburg, Universität Physikalisches Institut.

Anmerkungen.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. **8.** 293. 1904.

2) W. Natanson, Bull. de l'Acad. de Sc. de Cracovie. 330. 1907; Bremenkamp, Arch. Néerl. **13.** 316. 1908.

3) Puccianti, Nuovo Cimento. **2.** 1. 1901; Memor. della Soc. d. Spettrosc. Italiani **33.** 133. 1904.

4) St. Loria, Ann. d. Ph. **29.** 614; **30.** 240. 1909.

5) Dieses Gitter hat mir für längere Zeit Herr Prof. Dr. Tereschin verliehen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen innigsten Dank aussprechen mir erlaube.

6) L. Geiger, Ann. d. Ph. **23.** 758; Nachtrag **24.** 597. 1907.

7) R. W. Wood, Phil. Mag. **8.** 324. 1904.

8) Gouy, C. R. **120.** 1039. 1895.

Eingegangen 8. Mai 1910.

Ein biologisches Entwicklungsverfahren für Pigmentdrucke.

Von

Leo Jacobsohn (Charlottenburg).

Überblickt man die verschiedenen technischen Verfahren, die für die Photographie praktische Bedeutung gewonnen haben, so wird man finden, daß die in Anwendung kommenden Methoden im wesentlichen auf drei Arten chemisch-physikalischer Prozesse zurückzuführen sind. Das direkte Kopierverfahren beruht auf der Schwärzung des dem Lichte ausgesetzten Chlorsilbers, die Negativentwicklung basiert auf der Reduktion des belichteten Bromsilbers zu metallischem Silber, während dem Pigmentprozeß die Eigenschaft der belichteten Chromatgelatine, ihre Löslichkeit in warmem Wasser zu verlieren, zu Grunde liegt.

Das von mir auf Grund theoretischer Vorstellungen gefundene

Verfahren, das als ein biologisches bezeichnet werden darf, lehnt sich an den Chromgelatineprozeß an, ist jedoch dem Wesen nach von diesem gänzlich verschieden. Ausgehend von der erwähnten bekannten Eigenschaft der Chromatgelatine suchte ich nach anderen Methoden, die eine Trennung der belichteten von der unbelichteten Gelatine ermöglichten.

Der Weg hierzu schien mir in der Zugehörigkeit der Gelatine zu der großen Gruppe der Eiweißkörper zu liegen. Wenn auch die chemische Natur der Gelatine noch nicht ganz feststeht, so wissen wir, daß sie als organisches Gewebsderivat ein eiweißartiger Körper ist. Als solcher gibt sie mehrere Reaktionen, die den Eiweißkörpern generell zukommen. Nun ist es eine den Eiweißsubstanzen zukommende und für sie charakteristische Eigentümlichkeit, von proteolytischen Fermenten angegriffen, d. h. verdaut zu werden.

Eiweißlösende Fermente sind in den Verdauungssäften des Tierkörpers enthalten und finden sich bei den höher organisierten Lebewesen im Magen und den oberen Darmabschnitten. Der wirksame Bestandteil des Magensaftes ist das Pepsin, während im Darme ein anderes eiweißspaltendes Ferment, das Trypsin, vorhanden ist.

Die Spaltungen, die mit Hilfe des Pepsins, Trypsins und anderer Fermentsubstanzen im Tierkörper zustande kommen, sind für die Ernährung des Individuums von größter Bedeutung. Alles Eiweiß, das mit der Nahrung in Form von Fleisch, Eiern, Mehlprodukten usw. aufgenommen wird, unterliegt im Magendarmkanal der Einwirkung proteolytischer Fermente, die das unlösliche Eiweiß durch Peptonisierung in eine lösliche Modifikation überführen und dann unter Bildung von Aminosäuren weiter abbauen.

War es nun durch die Tatsachen des Pigmentdruckes bekannt, daß die belichtete Chromatgelatine eine Änderung des physikalischen Verhaltens im Sinne des Wasserunlöslichwerdens erfährt, so schien es mir untersuchenswert, ob nicht parallelgehend eine Änderung des chemischen Verhaltens eintritt, derart, daß die belichtete Chromatgelatine ihre Verdaubarkeit einbüßt.

Um den Einfluß der Belichtung auf das peptische Verhalten der Gelatine festzustellen, ging ich so vor, daß ich Bromsilbertrockenplatten 9×12, deren Schicht aus einer Gelatinesilberemulsion besteht, in 3%iger Kaliumbichromatlösung sensibilisierte und nach erfolgtem Trocknen in 6—7 Streifen zerlegte.

Um Mißverständnissen zu begegnen, möchte ich bemerken, daß das Bromsilber bei meinen Versuchen weder photoaktiv noch che-

misch irgendwie in Betracht kommt. Ich wählte zunächst die Trockenplatten, weil sie die Herstellung gleichmäßiger Gelatineschichten ersparen und durch den Zusatz einer trübenden Substanz Lösungsverschiedenheiten leicht erkennen lassen. Ein Teil der sensibilisierten Gelatineplättchen wurde 2 Minuten diffusem Tageslicht ausgesetzt, während die übrigen Plättchen im Dunkeln aufbewahrt wurden. Nach kurzer Wässerung wurden die belichteten wie unbelichteten Scheiben in Reagenzgläser getan, die mit 1 $^0/_0$iger Pepsinlösung unter Zusatz von 12 Tropfen Salzsäure pro 100 ccm gefüllt wurden. [Ich bediente mich bei meinen Versuchen fast ausschließlich des Pepsin puriss. von Grübler (Leipzig), das ich wegen seiner energischen Wirkung und Haltbarkeit besonders empfehlen kann. Ein gutes Präparat ist auch das Pepsin pur. inlamell. absol. von Merck, während die im Handel erhältlichen pulverförmigen Pepsine weniger wirksam und haltbar sind.]

Läßt man in der angegebenen Versuchsanordnung die kurz gewässerten Trockenplattenstreifen bei Zimmertemperatur oder besser noch in der Nähe des Ofens stehen, so bemerkt man nach etwa 1 Stunde, daß die gequollene Oberfläche des unbelichteten Plättchens eigentümlich aufgelockert erscheint und sich zwischen den Fingern glitschig anfühlt. Bald darauf werden die Randpartien dünner und etwas transparenter als die zentralen Partien. Die Gelatine ist angedaut. Indem der Verdauungsprozeß an der unbelichteten Gelatine weiter fortschreitet, ist im ganzen nach 2—3 Stunden völlige Lösung eingetreten, so daß das blanke Glasplättchen inmitten einer durch die in Freiheit gesetzten Silbersalze milchig getrübten Pepsinlösung steht. Im Gegensatz hierzu ist der belichtete Streifen völlig unverändert. Die Oberfläche der Gelatine ist hier nicht angegriffen und die Fermentlösung ist klar geblieben. Ein gleichzeitig angestellter Kontrollversuch ergab, daß spontanes Schmelzen der Gelatine nicht eingetreten war.

Die Schnelligkeit der peptischen Lösung der unbelichteten Gelatine ist ganz wesentlich von der jeweiligen Reaktionstemperatur abhängig. Das Temperaturoptimum liegt für Pepsin bei 40° C, ist also oberhalb des Schmelzpunktes der Gelatine. Will man demgemäß im Thermostaten Verdauungsversuche anstellen, so ist es nötig, die Gelatine vorher zu härten, d. h. für mittlere Wärmegrade unlöslich zu machen. Durch die Härtung oder Gerbung der Gelatine, die man durch Baden der Platten in 10 $^0/_0$iger Formalinlösung (4 Minuten) erreicht, wird die Gelatine für heißes Wasser unlöslich, während

die peptische Verdaubarkeit nicht gestört wird. Ich werde auf diesses in theoretischer Hinsicht wichtige Verhalten der Gelatine noch einmal zu sprechen kommen. Bei Brutschranktemperaturen (39°) wird die nicht belichtete Gelatineschicht bereits in 20—30 Minuten verdaut.

Auf Grund der gefundenen Eigenschaft der Gelatine war ich imstande Kopien mit Verzicht auf Halbtöne herzustellen. Ich wählte eine Schattenbildpostkarte, die ich mit der Schicht nach unten auf eine sensibilisierte Trockenplatte in der Sonne 3 Minuten kopierte und dann in die Pepsinsalzsäurelösung brachte. Nach 9 Stunden war die Platte fertig herausgearbeitet. Die vom Lichte getroffenen Stellen blieben erhalten, während die ungeschützten Partien verdaut waren, so daß hier das klare Glas zutage trat. Ich erhielt so eine Umkehrung der ursprünglichen Tonwerte.

Die erhaltenen Gelatinepartien heben sich gegen den Glashintergrund in scharfen Konturen ab. Sie sind gleichsam wie mit einem Messer herausgeschnitten. Hierin liegt ein rein äußerlicher Unterschied gegenüber der Warmwasserlösung, bei der wenigstens in dickeren Gelatineschichten die Trennungslinien weniger scharf hervortreten.

Bei meinen späteren Versuchen habe ich an Stelle der Pepsinlösung auch mehrfach menschlichen Magensaft, den ich durch Anwendung des Magenschlauches gewonnen habe, angewandt und hiermit die gleichen Resultate gewonnen. Indessen wirkt der Magensaft weniger energisch eiweißlösend, so daß sich die Reaktionszeit bei Verwendung von menschlichem Magensaft etwa um das Dreifache verlängert. Ähnliche Resultate wie mit Pepsin lassen sich auch mit Trypsin erhalten, das jedoch nur in alkalischer Lösung wirksam ist.

Nach diesen Versuchen ging ich dazu über, mit Hilfe des Pigmentprozesses photographische Kopien nach Negativen herzustellen. Ich wählte hierzu die Pigmentfolien der N. P. G., welche für die Pepsinentwicklung infolge ihrer wasserundurchlässigen Unterlage besonders geeignet sind. Ich belichtete einen in 3%iger Kaliumbichromatlösung mit Zusatz von etwas Glyzerin sensibilisierten Pigmentfilm unter einem Glasnegativ 9 × 12 mit dem Vogelschen Photometer in üblicher Weise, wässerte ihn und legte ihn in eine Schale mit Pepsinflüssigkeit. Von Zeit zu Zeit wurde das Fortschreiten der Entwicklung kontrolliert. Es lösten sich zunächst die den Lichtern des Originals entsprechenden Stellen, sodann die Halb-

töne. Nach 7 Stunden war die Kopie fertig. Die Zimmertemperatur betrug 19° C. Nach kurzem Abspülen in lauem Wasser wurde das Bild zum Trocknen aufgehängt. Was die Qualität des fertigen Bildes anbetrifft, so steht dasselbe in Zeichnung und Tonwerten einem guten Kohledruck in keiner Weise nach.

Nimmt man statt der Pigmentfolien ein Pigmentpapier, so erwachsen beim einfachen sowie doppelten Übertrag dem Pepsinverfahren gewisse Schwierigkeiten, indem die von der Rückseite einwirkende Fermentlösung häufig eine Loslösung der Pigmentschicht von der Unterlage bewirkt. Am besten gelingt der Prozeß bei Verwendung von Pigmentpapier bei Übertragung auf eine Glasplatte oder Zelluloidfolie. Es ist hier wohl noch eine bessere technische Durchbildung des Pepsinverfahrens nötig. Ich rate daher zur Einarbeitung in die Methode die im Handel erhältlichen Pigmentfolien der N. P. G. (Berlin) zu nehmen.

Durch Einführung peptischer Fermente in den Chromgelatineprozeß glaube ich ein prinzipiell neues Verfahren gefunden zu haben, indem zum ersten Male in der Photographie biologische Reaktionen in Anwendung kommen. Von dem üblichen Pigmentdruck unterscheidet sich die Pepsinentwicklung durch folgende Merkmale. Beim Pepsinverfahren handelt es sich nicht um einfache Lösung im physikalischen Sinne, sondern um völlige Zersetzung der Gelatine unter Bildung von Eiweißabbauprodukten (Leuzin, Tyrosin und andere Aminosäuren), welche sich chemisch und mikroskopisch nachweisen lassen. Ein anderer bemerkenswerter Unterschied meiner Methode gegenüber dem üblichen Pigmentverfahren ist darin gelegen, daß das peptische Ferment noch Gelatinepartien anzugreifen vermag, die für heißes Wasser unlöslich geworden sind. So konnte ich einen mehrfach überlichteten Druck, der selbst der Einwirkung von kochendem Wasser 30 Minuten lang widerstand, noch in Pepsinlösung bei Brutschranktemperatur in einigen Stunden herausarbeiten. Allerdings scheint auch die Pepsinwirkung ihre Grenze an der Länge der vorausgegangenen Belichtung zu haben, indem ein 2 Stunden hindurch belichteter Gelatinestreifen noch nach 48 Stunden ungelöst blieb und nur ganz geringe Spuren peptischer Einwirkung zeigte. Bemerkenswert für die Wirkungsweise des Pepsins ist auch die Tatsache, daß Formalin die unbelichtete Gelatine wohl vor Wärmelösung, nicht aber gegen peptische Verdauung zu schützen vermag.

Suchen wir uns die Tatsache der Pepsinfestigkeit der belichteten

Chromatgelatine theoretisch zu erklären, so wird man a priori mit zwei Möglichkeiten rechnen müssen. Einmal ist es denkbar, daß die aufgehobene peptische Angreifbarkeit der Gelatine nur ein anderer Ausdruck ihrer aufgehobenen Quellbarkeit und Löslichkeit ist. Da Fermentreaktionen der Gegenwart von Wasser bedürfen, würde man sich für unseren speziellen Fall vorzustellen haben, daß das Fermentmolekül an den belichteten Chromgelatinekörper nicht herankommt und so keine peptischen Wirkungen zu entfalten vermag. Es würden für diesen Fall ähnliche Verhältnisse wie bei dem direkten Negativduplikatverfahren nach Eder-Pizzighelli vorliegen, da auch hier der Entwickler von den belichteten Teilen abgestoßen wird und dort das belichtete Silber nicht zu reduzieren vermag.

Die andere Möglichkeit, die ich für die wahrscheinlichere halte, wäre die, daß die Pepsinfestigkeit auf einer chemisch-physikalischen Veränderung der belichteten Gelatine beruht. In bezug auf den Chemismus der Lichteinwirkung auf Chromatgelatine wird nach dem Vorgange Eders für gewöhnlich angenommen, daß die Unlöslichkeit der belichteten Gelatine auf einer Oxydierung nach erfolgter Reduktion des Kaliumbichromat beruhe, während Duby die Änderung des physikalischen Verhaltens der Gelatine auf „allotropische oder dimorphe molekulare Veränderungen“ bezieht.

Wie dem auch sei, ob man mit chemischen oder physikalischen Veränderungen der Gelatine rechnet, wird man unter Zugrundelegung der modernen Anschauungen über das Wesen der Fermentwirkung annehmen müssen, daß bei der streng spezifischen Wirkungsweise der Fermente das Pepsinmolekül in der belichteten Chromatgelatine keine Angriffsflächen mehr findet oder, um im Bilde der Ehrlichschen Theorie zu bleiben, daß das Fermentmolekül keinen passenden Rezeptor mehr findet. Eine Fermentwirkung kann jedoch nur zustande kommen, wenn die haptophore Gruppe des Fermentmoleküles in dem Rezeptor des Fermentsubstrates verankert wird.

Wie Pasteur an dem klassischen Beispiel der optisch inaktiven Weinsäure, die durch Gärung von zwei verschiedenen Bakterienarten in eine rechtsdrehende α- und linksdrehende β-Weinsäure zerlegt wird, zeigen konnte, sind die Fermentwirkungen so streng spezifisch, daß für unseren speziellen Fall stereochemische Veränderungen der Gelatine genügten, um den Verlust der peptischen Angreifbarkeit zu erklären. Ich glaube, daß die gefundene Eigenschaft der Chromatgelatine auch für die Theorie der Fermentwirkung zu verwerten ist,

indem wohl zum erstenmal gezeigt werden konnte, daß durch kurze Belichtung des Fermentsubstrates das Zustandekommen einer Fermentreaktion verhindert wird.

Welche Vorzüge bietet nun das Pepsinverfahren gegenüber dem gewöhnlichen Pigmentprozeß? Da, wie erwähnt, das Ferment noch Gelatinepartien zu lösen mag, die durch heißes Wasser nicht mehr gelöst werden können, so kann durch Anwendung des Pepsinverfahrens noch mehrfache Überlichtung ausgeglichen werden. Ich habe gerade gefunden, daß derartig überlichtete, entsprechend länger entwickelten Drucke besonders feine Zeichnung und Modulierung zeigen. Überhaupt, glaube ich, kann durch Änderung der Temperatur sowie der Pepsinkonzentration und eine hierdurch bedingte zeitliche Verzögerung der Entwicklungsdauer um Stunden bis Tage eine sehr feine Abstufung der Töne erreicht werden. Eine gewisse Überlegenheit des Pepsinverfahrens liegt auch darin, daß die Erwärmung der Flüssigkeit nicht unbedingt notwendig ist, da das Pepsin auch bei Zimmertemperatur wirksam ist. Diesen Vorzügen stehen andere Nachteile gegenüber. Einmal wird der Kopierprozeß durch die Einführung des Pepsins verteuert, andererseits erfordert er längere Zeit.

Aus diesen Gründen glaube ich, wird das Pepsinverfahren in praxi im allgemeinen nicht mit dem einfach und schnell arbeitenden bisherigen Pigmentprozeß konkurrieren können. Speziellere Anwendungsmöglichkeiten für das Pepsinverfahren werden sich da finden, wo besondere Wirkungen von dem Bilde verlangt werden, so besonders in der künstlerischen Photographie und in der Illustrationstechnik.

Auf ein anderes Anwendungsgebiet möchte ich noch hinweisen, es ist dies die Reliefphotographie. Indem das peptische Ferment erhebliche Tiefenwirkungen zu entfalten vermag, kann man bei Verwendung dickerer Gelatineschichten durch Verdauung der unbelichteten Partien Matrizen herstellen, die nach Gypsausguß ein mehr oder minder vollkommenes Relief geben.

Über die praktische Bedeutung der gefundenen Pepsingelatinereaktion für die innere Medizin werde ich an anderer Stelle berichten.

(Eingegangen am 1. Mai 1910.)





Die Beschleunigung des Ausbleichens von Farbstoffen durch aromatische Verbindungen.

Von

G. Kümmell.

Bekanntlich wird die Lichtempfindlichkeit mancher lichtunechter Farbstoffe durch den Zusatz von Substanzen, wie Terpentinöl, ätherischen Ölen u. a., mehr oder minder stark erhöht; namentlich hat sich Anethol in dieser Hinsicht als außerordentlich wirksam erwiesen. Wie indessen diese Erscheinung mit der Konstitution des Sensibilisators zusammenhängt und worauf dessen Wirksamkeit beruht, ist bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden. Im folgenden soll ein kleiner Beitrag hierzu geliefert werden.

Um einen unmittelbaren Vergleich zwischen der Wirkung verschiedener derartiger Substanzen zu erhalten, habe ich versucht, die Wirksamkeit zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen, indem ich die Empfindlichkeit der Präparate mit einer Substanz von stets gleichmäßiger Empfindlichkeit verglich; diese Substanz mußte außerdem leicht reproduzierbar sein. Diesen Bedingungen entsprach Chromatpapier, wenn es stets in genau derselben Weise hergestellt wurde. Ich verfuhr dazu in folgender Weise: 60 g Ammoniumbichromat und 10 g Natriumkarbonat wurden in 1 l Wasser aufgelöst und zum Gebrauch jedesmal 1 Teil dieser Lösung mit 2 Teilen Alkohol versetzt. Nachdem die Lösung auf die Temperatur von 15° gebracht war, wurde dünnes Schreibpapier 1 Minute darin gebadet, nach dem Herausnehmen mit Fließpapier von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und im Dunkeln bei Zimmertemperatur getrocknet. Infolge des Alkoholzusatzes ist das Papier innerhalb 1 Stunde trocken und gerade hierin liegt ein wesentlicher Punkt für eine gleichmäßige Empfindlichkeit, da diese, auch wenn das Papier in luftdicht schließender Büchse aufbewahrt wird, ziemlich schnell, innerhalb von 24 Stunden um etwa 15%, abnimmt. Das Chromatpapier wurde deshalb auch immer möglichst frisch verwendet und keinenfalls später als 12—15 Stunden nach der Herstellung benutzt. Das frische Präparat zeigte eine recht konstante Empfindlichkeit, wie durch wiederholte Prüfung nachgewiesen werden konnte. Die Messung geschah mit einer Bogenlampe, die mit gleichmäßiger

Spannung und Stromstärke brannte und bei 12 Amp. und 45 Volt eine photometrisch bestimmte Lichtstärke von 1200 Hefnereinheiten hatte. Bei der Belichtung des Chromatpapieres durch diese Bogenlampe zeigte sich, daß im Mittel eine Lichtmenge von $1{,}8 \cdot 10^6$ H. m. s. nötig ist, um auf dasselbe einen eben sichtbaren Eindruck hervorzubringen; der reziproke Wert dieser Zahl, $5{,}6 \cdot 10^{-7}$, würde dann also die Lichtempfindlichkeit des Chromatpapieres gegenüber dem Bogenlicht darstellen.

Die zur Untersuchung benutzten Farbstoffe wurden in Kollodium oder Gelatine (für Wasserstoffsuperoxyd als Sensibilisator) gelöst und auf Papier übertragen. Gleichmäßige Konzentration mußte natürlich innegehalten werden; sie wurde so gewählt, daß das trockene Präparat gerade $^1/_{100}$-n. war; z. B., da das spezifische Gewicht des trockenen Kollodiums nicht viel von 1 verschieden ist, fügte ich zu 10 g einer $4^0/_0$igen Kollodiumlösung 0,4 ccm einer $^1/_{100}$-n. Farbstofflösung. Mit den Lösungen übergoß ich Glasplatten, nachdem sie vorher mit einem Unterguß von Paragummilösung versehen waren, und zwar kamen 10 g Kollodiumlösung auf den Quadratdezimeter. Das nach dem Trocknen daraufgeklebte Papier ließ sich später mit der Kollodiumschicht leicht abziehen und lieferte gleichmäßige, glatte Präparate. Die außerordentlich dünne Schicht Paragummi stört in keiner Weise; wenn ich sie auch anfänglich durch Benzol entfernt hatte, so ließ ich sie später doch bestehen, da irgendein schädlicher Einfluß durch sie nicht nachzuweisen war.

Zur Vergleichung der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffschichten mit dem Chromatpapier dienten, ihrer Handlichkeit wegen, Vogelsche Skalenaktinometer. Freilich geben diese ja je nach der benutzten Lichtquelle verschiedene Resultate; da aber hier immer dieselbe, nämlich unmittelbares Sonnenlicht, einwirkte, konnte hierdurch kein Fehler entstehen. Denn die verschiedene Farbenempfindlichkeit der einzelnen Präparate erwies sich als ohne Einfluß; die Bestimmung der Aktinometerkonstanten im Sonnenlicht ergab sowohl mit Chromatpapier wie mit Papier, das mit Cyaninkollodium überzogen war, dieselben Zahlenwerte, obgleich doch das erstere gegen blaues, das zweite gegen gelbes Licht am empfindlichsten ist. Übrigens ist auch der Einfluß verschiedener Lichtquellen nicht allzu groß, so wurde bei einem Aktinometer im Sonnenlicht die Konstante zu 1,24, bei Bogenlicht zu 1,26 gefunden. Die Genauigkeit, die sich mit den Skalenaktinometern erzielen läßt, ist allerdings nicht sehr groß; da die Zunahme für den Grad des Aktinometers $30^0/_0$

ergibt, kann die erzielte Genauigkeit höchstens die Hälfte, 15%, betragen. Wenn man aber wiederum erkennt, von wieviel Zufälligkeiten die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffschichten abhängt (ich nenne nur Luftfeuchtigkeit beim Belichten und Temperatur beim Trocknen des Kollodiums), so wird man sich einstweilen damit zufrieden geben können. Ich verwendete immer 3 möglichst übereinstimmende Aktinometer gleichzeitig, eins wurde mit dem Chromatpapier, die beiden anderen mit demselben Farbstoffpräparat beschickt; sie wurden nebeneinander senkrecht gegen die einfallenden Sonnenstrahlen aufgestellt und lieferten so bei jedem Versuch gleich zwei Werte für die Empfindlichkeit des Präparates. Die Konstanten der Instrumente wurden ebenfalls im Sonnenlicht bestimmt, sie waren ziemlich gleich: 1,242; 1,260; 1,234; Mittelwerte aus einer großen Zahl verschiedener Beobachtungen, die übrigens nur wenig untereinander abwichen.

Als Farbstoffe nahm ich Erythrosin, Methylenblau und Cyanin, also Substanzen, die in jeder Beziehung voneinander sehr verschieden sind.

Bei der Auswahl der Sensibilisatoren ging ich vom

Anethol — OCH_3 / $CH{=}CH \cdot CH_3$

aus und untersuchte weiter

Eugenol — OH, OCH_3 / $CH_2 \cdot CH{=}CH_2$ und Iso-Eugenol — OH, OCH_3 / $CH{=}CH \cdot CH_3$

Safrol — $O{-}CH_2{-}O$ / $CH_2 \cdot CH{=}CH_2$ und Iso-Safrol — $O{-}CH_2{-}O$ / $CH{=}CH \cdot CH_3$

ferner

Anol (Propenylphenol) — OH / $CH{=}CH \cdot CH_3$

und schließlich

Vinylanisol $C_6H_4(OCH_3)(CH{=}CH_2)$.

Vorversuche zeigten, daß die Menge des zugefügten Sensibilisators groß sein muß gegenüber der des Farbstoffes; so ergibt sich nur eine geringe Steigerung der Empfindlichkeit, wenn beide von gleicher Konzentration sind, dann aber steigt mit zunehmender Konzentration des Sensibilisators die Empfindlichkeit an, um bei der 10fach-molekularen Menge einen Wert zu erreichen, der bei weiterem Zusatz keine größere Steigerung mehr erfährt. Ich habe daher nur anfänglich den Einfluß des Sensibilisators in verschiedenen Konzentrationen geprüft und mich später darauf beschränkt, seine Konzentration 25mal so groß zu wählen wie die des Farbstoffes; die in der Tabelle angegebenen Zahlen gelten für diese Konzentration.

Zum Vergleich wurde auch die Empfindlichkeit des reinen Farbstoffes in Kollodium untersucht; außerdem habe ich noch die der Neuhaußschen Kombination geprüft, der die Farbstoffe in Gelatine einträgt und mit 3%iger ätherischer Wasserstoffsuperoxydlösung sensibilisiert.

Die Zahlen sind Mittelwerte aus einer größeren Zahl, teilweise recht voneinander abweichender Beobachtungen, für jede einzelne war gewöhnlich das Präparat jedesmal frisch bereitet. Nur für Erythrosin mit Anol ist es mir unmöglich gewesen, mehr als zwei Beobachtungen mit demselben Präparat zu machen, da die geringe Menge des mir zur Verfügung stehenden Sensibilisators für ein weiteres Präparat nicht reichte; dementsprechend ist diese Zahl unsicherer wie die anderen und als solche durch einen * gekennzeichnet. Die Zahlen sind auf Chromatpapier = 100 bezogen,

	Reine Substanzen	Anethol	Eugenol	Iso-Eugenol	Safrol	Iso-Safrol	Anol	Vinylanisol	Wasserstoffsuperoxyd
Cyanin	26	25	29	33	12	13	216	30	—
Methylenblau	1,9	7	3	1,4	0,9	1,3	13	26	8
Erythrosin	1,6	11	4	6	0,9	1,1	13,5*	19	8

drücken also die Lichtempfindlichkeit der einzelnen Präparate in Prozenten von der des Chromatpapieres aus.

Geht man bei der Betrachtung der Zahlen wieder vom Anethol aus, so ergibt sich, daß dieses die Farbstoffe Methylenblau und Erythrosin 4, bzw. 7 mal so empfindlich macht, wie im reinen Zustand, während es auf Cyanin keinen Einfluß auszuüben scheint. Eugenol sensibilisiert viel weniger, dagegen scheinen sich Methylenblau und Erythrosin gegen Eugenol und Iso-Eugenol ziemlich verschieden zu verhalten, möglicherweise auf Grund der anderen Konstitution des ungesättigten Restes, der beim ersteren das Allyl, beim zweiten das Propenyl ist. Auf Cyanin wirken beide nur sehr wenig.

Safrol und Iso-Safrol wirken merkwürdigerweise nicht fördernd, sondern abschwächend, alle 3 Farbstoffe sind durch sie lichtechter geworden. Bei den Eugenolen und den Safrolen zeigte sich außerdem noch die Erscheinung, daß die Stellen, an denen der Farbstoff ausblich, eine bräunliche Färbung annahmen. Offenbar werden die Substanzen selbst durch das Licht zersetzt. Der Nachweis gelang mir bei Eugenol, indem dieses, auch ohne Farbstoff ins Kollodium gebracht, im Lichte bräunlich wurde und dabei eine Lichtempfindlichkeit von 0,4 $^0/_0$ von der des Chromatpapieres ergab. Es ist demnach rein unempfindlicher wie im Gemisch mit dem Farbstoff.

Eine Betrachtung der Konstitution dieser 5 Sensibilisatoren läßt erkennen, daß der befördernde Einfluß mit zunehmendem Molekulargewicht in dieser Reihe abnimmt. Es schien mir deshalb der Mühe wert, zu untersuchen, ob eine dem Anethol verwandte Substanz von kleinerem Molekulargewicht vielleicht noch stärker wirksam ist wie dieses. Zu dieser Gruppe gehört noch das Anol, bei dem der Methoxylrest des Anethols durch Hydroxyl ersetzt ist. Ich verdanke diese Substanz, die sehr schwierig darzustellen und im Handel nicht zu haben ist, der Liebenswürdigkeit meines Kollegen Störmer, der mir bereitwilligst eine kleine Menge davon herstellte. In der Tat erwies sich das Anol noch als ein stärkerer Beschleuniger wie das Anethol, indem es nicht nur die Lichtempfindlichkeit des Methylenblaus und Erythrosins erhöht, sondern namentlich außerordentlich stark auf das Cyanin wirkt. Dessen Empfindlichkeit wurde auf das 8fache gesteigert und das Präparat konnte deshalb nur bei schwacher, künstlicher Beleuchtung hergestellt werden! Weiterhin kam hier das niedrigere Homologe des Anethols, das Vinylanisol, in Betracht, das sich ebenfalls als wirksamer wie das

Anethol erwies. Nun hätte ich gern noch das Homologe des Anols, das Vinylphenol, in den Bereich meiner Untersuchung gezogen, leider war aber diese Substanz nirgends zu haben und auch ein Versuch, es darzustellen, lieferte eine so klägliche Ausbeute, daß ich nichts damit anfangen konnte.

Schließlich sollte noch die Frage entschieden werden, auf welcher Reaktion der beschleunigende Einfluß aller dieser Substanzen begründet ist. Für reine Farbstoffe ebenso wie in Kollodium oder Gelatine eingetragene, kann wohl ein Zweifel kaum bestehen, daß das Licht als Oxydationsbeschleuniger wirkt. Dagegen ist die Entscheidung über die Wirksamkeit der zugefügten Verbindungen nicht so leicht zu treffen, da von vornherein keineswegs ausgeschlossen erscheint, daß die Substanz durch die Belichtung zerfällt und nun durch Reduktion den Farbstoff zerstört. Hierbei hätte dann die Leukoverbindung entstehen müssen; ich versuchte deshalb, den ausgebleichten Farbstoff zu regenerieren, indem ich auf Milchglasplatte aufgegossenes, mit dem Sensibilisator versetztes und belichtetes, also ausgebleichtes Farbstoffkollodium mit verdünnter Permanganatlösung behandelte. Eine Regeneration war aber selbst nach stundenlanger Einwirkung nicht zu beobachten. Dagegen läßt sich eine Leukoverbindung, in Kollodium auf Milchglasplatte gebracht, mit dem Permanganat in ein paar Minuten in den Farbstoff überführen. Schon hieraus dürfte hervorgehen, daß das Ausbleichen jedenfalls nicht durch Reduktion bewirkt wird; den Beweis aber, daß es sich um Oxydation handelt, lieferte folgender Versuch. Die Mischung (Anethol oder Vinylanisol als Sensibilisator) wurde wieder auf Milchglasplatte aufgetragen und belichtet, nach dem Ausbleichen wurde sie in der wässerigen Lösung einer beliebigen Leukobase gebadet. Nach kurzer Zeit bildete sich an den belichteten Stellen der Farbstoff der Leukobase, während die unbelichteten ihre frühere Färbung nicht änderten. Es ließ sich so jeder beliebige Farbstoff regenerieren und ich erhielt z. B. auf ausgebleichtem Erythrosin Methylenblau, auf ausgebleichtem Methylenblau Methylviolett u. dgl. m. Auf diese Weise konnte ich recht bunte Farbenzusammenstellungen erzielen, denn der aus der Leukobase gebildete Farbstoff ließ sich, wenn er lichtempfindlich war, wieder im Lichte ausbleichen und durch einen neuen ersetzen und so fort. (Sollte es nicht möglich sein, auch farbige Diapositive auf diese Weise herzustellen?) Jedenfalls ist also auch beim Zusatz eines Sensibilisators das Ausbleichen ein Oxydationsvorgang und man wird sich dessen Wirkung so erklären

können, daß er als Sauerstoffüberträger wirkt, und daß dabei aus dem Farbstoff Superoxyde entstehen, indem dieser unter der Mitwirkung des ersteren sich im Lichte mit halbaufgespaltenen Sauerstoffmolekülen verbindet, ähnlich wie sich auch Phosphor, Terpentinöl und andere sich von selbst oxydierende Substanzen verhalten. Es dürfte demnach durch diese Versuche die von Nernst[1]) vermutete Bildung von halbaufgespaltenen Sauerstoffmolekülen —o—o— im Lichte ebenfalls eine Bestätigung finden. Merkwürdig bleibt indessen, daß Anethol oder Vinylanisol, für sich allein in Kollodium eingebracht und belichtet, die Leukobasen nicht oxydieren, daß also zur Entstehung der Superoxyde die Gegenwart eines Farbstoffes nötig ist.

Rostock, Physikochem. Labor. d. U. im Juli 1910.

(Eingegangen am 30. Juli 1910.)

Peptisation des Bromsilbers.

Von
Raphael Ed. Liesegang.
(Neurologisches Institut, Dir. L. Edinger, Frankfurt a/M.)
Mit 3 Figuren.

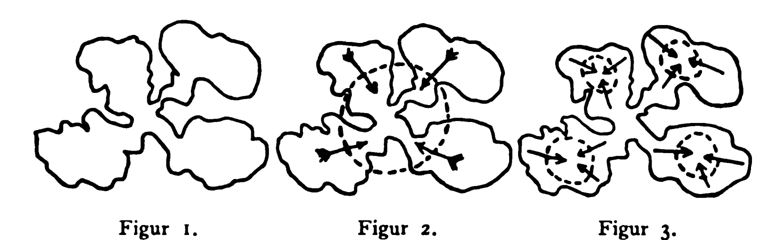
Bei dem von Lüppo-Cramer angewendeten Verfahren, Bromsilber, welches aus Silbernitrat und Bromkalium in wässeriger Lösung entstand, zu peptisieren, kommt es auf ein rasches Arbeiten an. Der Chemiker muß von seinem Bestreben ablassen, den Körper möglichst rein darstellen zu wollen. Denn die Emulsionierung gelingt nicht mehr, wenn man für ein gutes Auswaschen zu viel Zeit verbraucht.

Das in wässeriger Lösung entstandene Bromsilber ist also kurz nach seiner Entstehung in einem anderen Zustand als in jenem, welchen es z. B. nach einer Viertelstunde angenommen hat. Seine Peptisationsfähigkeit beim Aufschütteln in der Gelatinelösung weist darauf hin, daß der Zusammenhang der Teilchen im ersteren Zustand ein lockerer ist als im zweiten.

Die folgende Arbeitshypothese versucht, sich hiervon ein Bild zu machen:

[1]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie.

Das Silberhaloid tritt beim Zusammengießen von nicht allzuverdünnten wässerigen Lösungen von Bromkalium und Silbernitrat zuerst in der zweiten Form von Stas: der käsigen, flockigen auf. Figur 1 stellt diese schematisiert dar. Dabei ist auch das Innere noch locker gedacht: mit Poren, die mit Wasser, resp. Salzlösungen gefüllt sind.



Figur 1. Figur 2. Figur 3.

Es ist nun eine Tendenz der Bromsilbermoleküle in solch einer Flocke vorhanden, zu einem innigeren Verband zusammenzutreten. (Die Beziehungen zu den Molekülen von benachbarten Flocken mögen bei dieser Betrachtung einer einzelnen Flocke unbeachtet bleiben.) — Beim ungestörten Altern geht die (gewissermaßen amöboide) Jugendform nach dem Schema von Figur 2 in den vierten Zustand von Stas über: in den körnigen, schuppigen oder kristallinen. Das Salzwasser aus den Poren geht mehr und mehr nach außen; die Oberfläche wird kleiner.

Es ist nun die Frage, ob bei der Lüppo-Cramer-Peptisation nicht auch ein ähnliches Zusammentreten von locker aneinanderliegenden Bromsilbermolekülen zu Molekülkomplexen stattfindet. Besonders da die peptisierende Gelatine mit einer kleinen Menge eines Bromsilberlösers, z. B. Ammoniak oder Bromkalium, versetzt werden muß, also einer Substanz, welche „reifend" wirkt, ist dies nicht unwahrscheinlich. Und doch ist der Effekt ein anderer als beim normalen Altern.

Figur 3 versucht den Unterschied zu erklären: Die Flocke zerfällt unter dem mechanischen Einfluß des Schüttelns, ferner dadurch, daß an vielen Stellen dünne Verbindungsstücke durch Ammoniak gelöst werden in viele Stücke, die sich jedes für sich verdichten. Der so verlaufende Verdichtungsprozeß trägt selber wesentlich mit zu dem körnigen Zerfall bei. Auch die Gelatine spielt dabei eine Rolle: Sie zerteilt an sich die Flocke nicht, aber sie erhält mit ihrer Funktion als Schutzkolloid die einmal erfolgte Trennung.

Daß die Peptisation allein eine Arbeit des Bromsilberlösers sei, d. h. daß ein Teil nach dem anderen von der Flocke im Ammoniak gelöst und außen als Kolloid wieder gefällt werde, ist zwar theoretisch nicht vollkommen ausgeschlossen, aber unwahrscheinlich, da die Peptisation dafür zu rasch erfolgt. Und außerdem wäre dann nicht recht einzusehen, weshalb ein etwas gealtertes Bromsilber sich nicht mehr emulsionieren läßt.

Der Mechanismus dieser Bromsilberzerkleinerung ist also jedenfalls ein ganz anderer als derjenige bei der Verdauung z. B. von Eiweiß durch Pepsin oder Trypsin. Und deshalb dürfen auch die beiden Erscheinungen nicht in Parallele gestellt werden: daß einerseits die Bromsilberlöser sowohl die Entstehung größerer Körner wie auch die Zerlegung der Flocken herbeiführen können, und daß andererseits die organischen Fermente unter gewissen Umständen auch einen Aufbau des Eiweißmoleküls aus seinen Spaltprodukten vermitteln können.

Es ist also möglich, daß eine besondere Art der Verdichtung: ein Zusammentritt von vorher in einer größeren Flocke locker vereinigten Molekülgruppen zu vielen an sich dichteren Molekülkomplexen das wesentlichste Moment ist, welches neben der rein mechanischen Zerreißung bei der Zerteilung des Bromsilbers durch Peptisation in Betracht kommt. Darf man vielleicht nach Ähnlichem auch bei jener anderen Art von Zerteilung suchen, welche neuerdings auf Grund der Beobachtungen von Lüppo-Cramer in den Vordergrund des Interesses der Photochemiker gerückt ist: bei der „Zerstäubung"? Obgleich die Verhältnisse hier ganz andere sind, da das Silberhaloid meistens in der vierten Stas-Form vorliegt und das Zerrütteln fehlt.

Zuerst noch eine Vorfrage, die wohl wie eine philologische Spitzfindigkeit erscheinen mag und die doch ein Prinzipielles betrifft: Was stellt man sich überhaupt unter Zerstäubung vor? — Man wendet den Ausdruck an, wenn man Insektenpulver — — zerstäubt. Das Material war da als Pulver schon vorhanden. Man breitet es nur auf einen größeren Raum aus. Das Silberhaloid, welches die als Zerstäubung bezeichnete Umwandlung erleidet, war aber vorher nicht in einem so feinen Pulver vorhanden, wie man es nachher findet. Und ein zweites ebenso wichtiges ist es, daß es sich nicht auf einen sehr viel größeren Raum auszubreiten braucht. Tut es letzteres aber wirklich, so kann dies ein Vorgang sein, der mit dem ersteren nur das zu tun haben braucht, daß das Zustaube-

werden erst das Auseinanderstieben ermöglicht. Es soll aber jene Tendenz hier angewendet werden, welche sich in der Chemie an so vielen Stellen als wertvoll erwiesen hat: Eine Zerlegung des scheinbar einheitlichen Vorganges in mehrere Phasen. So, wie man jetzt annimmt, daß z. B. beim Abbau der Nukleine im Organismus eine ganze Reihe von Fermenten nacheinander in Betracht kommen und nicht etwa ein einzelnes Ferment schon zu den Endprodukten führt. Oder wie Pauli bezüglich der Hitzekoagulation des Eiweißes eine Annahme macht, die auch für das Verständnis der Silberhaloidreifung lehrhaft ist: Die Unterscheidung in zwei Prozesse, die an sich nichts miteinander zu tun haben: Eine irreversible Veränderung der Eiweißkörper und dann zweitens die Zusammenflockung der in der Hitze denaturierten Kolloidteilchen zu größeren Aggregaten. Wolf und Lenard sprachen von einer Entstehung der Kometenschweife durch eine Zerstäubung. Arrhenius unterscheidet zwei Phasen: Die Entstehung der kleineren Partikel und dann deren Zerstieben infolge des Lichtdruckes.

Das, was man gewöhnlich unter Zerstäubung versteht, braucht also nicht notwendig bei den betreffenden Lichtwirkungen einzutreten, sondern nur ein Zustaubewerden. Es ist dann ähnlich wie bei jenen Fällen, für welche besonders die Mineralogen schon lange Interesse hatten: Wenn ein kompaktes Gestein, z. B. ein Kreidelager, locker, mit dem Finger leicht zerdrückbar wird, indem es in eine kristallinische Form, den Kalkspat übergeht. Es findet dabei etwas statt, was wohl als Innenschrumpfung bezeichnet werden kann. Der äußere Umfang der Masse bleibt annähernd erhalten und trotzdem findet eine erhebliche Volumverminderung statt, weil das spezifische Gewicht höher geworden ist.

Allerdings wird man sich hüten müssen, daß man gerade letzteres zu sehr verallgemeinere. Denn ein anderes sehr auffallendes Zustaubewerden geht einher mit einer Zunahme des Volumens, mit einer Abnahme des spezifischen Gewichts: Die, besonders von Cohen so eingehend studierte Zinnpest: Der Übergang aus der zusammenhängenden weißen Form in die mit den Fingern zerreibbare graue.

Bei den Silberhaloiden hat man es aber wohl nicht mit einem einfachen Übergange in eine andere „Modifikation“ zu tun. Licht und Röntgenstrahlung bedingen eine Loslösung des Halogens. Letzteres, resp. seine zustande gekommene Verbindung mit Wasserstoff, diffundiert bei langsamer Zersetzung aus dem Korn heraus.



Bei besonders rapiden Zersetzungen, namentlich dann, wenn solche, wie bei Röntgenstrahlung, auch in der Tiefe des Korns stattfinden, geht die Diffusion im Verhältnis zu der Bildung zu langsam vor sich. Das Halogen trennt dann die einzelnen festen Teile, macht das Korn porös. Und ehe es entwichen ist, hat das zurückbleibende Nichtdiffusible Zeit gehabt, sich anders zu gruppieren: der große Molekülkomplex des Kornes ging in viele kleine Molekülkomplexe, in Staub über.

Aber eins scheint doch gegen diese Hypothese zu sprechen, die ihre Analogien hätte in der Zersprengung von Felsen durch gefrierendes Wasser oder bei der gleichen Wirkung von erwärmter Luft, welche die Ursache war, wenn die Morgensonne von der Memnonsäule begrüßt wurde. Denn ein chemisch-einheitliches Material: gewisse Silberformen werden nach den Beobachtungen von Carey Lea ja auch in entsprechender Weise durch das Licht verändert. Sieht man über die verunreinigenden Schutzkolloide hinweg, so ist das einzelne Silbermolekülkomplex für die meisten Chemiker wohl homogen. Denn mit den Vorstellungen Ramsays operieren noch nicht viele. Da aber das Freiwerden (und danach auch „Zerstäuben") von Elektronen gerade aus den Metallen, und dies besonders bei Lichtwirkungen, nicht mehr außer acht gelassen werden darf, wird man sich vorstellen dürfen, daß innerhalb des Silberkornes freigewordene Elektronen dasselbe zu leisten vermögen, wie das Halogen im Silberhaloidkorn.

Erst als zweite Phase wäre nach solchem Zustaubewerden die dann mögliche Ausbreitung auf einen größeren Raum zu betrachten.

(Eingegangen am 24. Mai 1910.)

Über den Temperaturkoeffizienten beim Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum.

Von

B. Schwezow.

Mit 1 Figur.

Der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen ist sehr klein, was von E. Goldberg[1]) zuerst gefunden, von Lemoine,[2]) J. M. Eder,[3]) Dewar,[4]) P. V. Bevan,[5]) R. Luther und Fr. Weigert,[6]) J. Plotnikow,[7]) Fr. Weigert[8]) und anderen Forschern[9]) experimentell bestätigt und von Max Trautz[10]) theoretisch gestützt ist.

Da aber alle diese Forschungen entweder mit weißem Lichte, oder mit Lichtfiltern gemacht wurden, so wäre es von einigem Interesse, den Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen im reinen Spektrum zu messen, was die Aufgabe der vorliegenden Arbeit darstellt.

Als Material für solche Messungen wurden jene Farbstoffe gewählt, deren Ausbleichen schon von P. Lasareff[11]) untersucht wurde.

Die Methode.

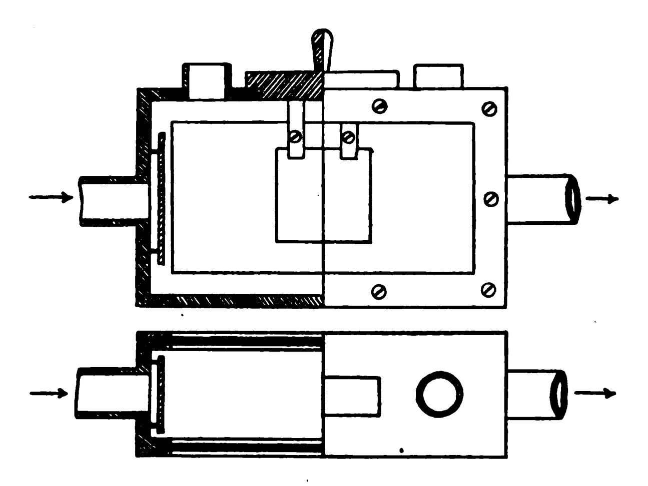
Die untersuchten Farbstoffe waren in Form dünner Kollodiumhäutchen ausgebleicht und die zersetzte Farbstoffmenge mittels eines König-Martensschen Spektrophotometers[12]) bestimmt.

Die Anordnung der Apparate war in den Hauptzügen identisch mit derjenigen bei den entsprechenden Versuchen von P. Lasareff.[13])

Als Reaktionsgefäß, das das Ausbleichen bei verschiedenen Temperaturen vorzunehmen erlaubte, diente ein metallenes Kästchen, welches auf umstehender Figur in $^5/_6$ natürlicher Größe in zwei Projektionen — von vorn und von oben — dargestellt ist; die linken Seiten der Abbildung stellen die entsprechenden Schnitte dar. Die Vor- und Hinterwand des Gefäßes sind aus Glas gemacht. Die Oberwand des Kästchens trägt drei Löcher: zwei runde — für die Thermometer — und ein rechteckiges — 6×18 qmm —, welches mit einem metallenen Deckel fest geschlossen werden konnte. Der letztere wurde von zwei Schraubenhaltern für das mit dem gefärbten Kollodiumhäutchen bedeckte Gläschen versehen. In die Seitenwände

des Gefäßes mündeten zwei Messingröhren, durch welche man den Luftstrom in der angegebenen Richtung zuführen konnte.

Die Luft wurde mittels eines Wasserstrahlgebläses in das Reaktionsgefäß geschickt und in einem kupfernen Schlangenrohr mit Hilfe eines Gasbrenners erwärmt. Durch Regulierung der Flammenhöhe des Brenners und der Größe des Wasserstrahls konnte man die Temperatur des Reaktionsgefäßes bis auf 150° C steigern, wobei die Temperaturschwankungen während des Versuches nie 3—5° C überstiegen. Die Temperatur des Gefäßes wurde zu Anfang, Mitte und Ende jedes Versuches mit Hilfe beider Thermometer bestimmt und für die Temperatur des Häutchens der Mittelwert aller dieser



Messungen genommen. Der bei den höchsten Temperaturen von beiden Thermometern gezeigte Unterschied betrug bis gegen 10° C.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Spektrophotometer wurde auf die gleiche Helligkeit beider Felder eingestellt und der Drehungswinkel des Nikols — α_0 — gemessen. Dann wurde das Gläschen in dem Reaktionsgefäße so befestigt, daß die eine mit gefärbtem Kollodiumhäutchen bedeckte Hälfte desselben sich vor einer der Kollimatorspalten befand, während das Glas vor der anderen von dem Kollodium gereinigt wurde; dann wurde das Spektrophotometer wieder auf die gleiche Helligkeit beider Felder eingestellt (Winkel α_1). Dieselbe Stellung wurde nach der Zeit Δt wiederholt, während welcher das Ausbleichen stattfand (Winkel α_2).

Bezeichnen wir für jeden dieser drei Fälle (für eine gegebene Wellenlänge λ) das Verhältnis der auf beiden Kollimatorspalten ein-

fallenden Lichtintensitäten durch J_0, J_1 und J_2, so bekommen wir, sofern wir die geringe Differenz in dem Reflexionsvermögen des belegten und des unbelegten Glases vernachlässigen, folgende Gleichungen:

$$\frac{J_1}{J_0} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1} = 10^{-\beta C}$$

oder

$$\beta C = \lg J_0 - \lg J_1 = \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_1 - \lg \operatorname{tg}^2 \alpha^0,$$

und

$$\frac{J_2}{J_0} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_2} = 10^{-\beta (C - C\Delta)}$$

oder

$$\beta (C - \Delta C) = \lg J_0 - \lg J_2 = \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_2 - \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_0,$$

worin β — eine für das Kollodiumhäutchen und die betreffende Wellenlänge charakteristische Konstante ist, C — die Konzentration der Farbstofflösung und ΔC — die Verminderung dieser Konzentration, welche durch die ausbleichende Wirkung des Lichtes während der Zeit Δt hervorgerufen ist.

Die Änderung der Farbstoffmenge in bezug auf die Einheit der Konzentration kann folgenderweise ausgedrückt werden:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\lg \operatorname{tg}^2 \alpha_1 - \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_2}{\lg \operatorname{tg}^2 \alpha_1 - \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_0}.$$

Nachdem man die Verhältnisse $\frac{\Delta C_1}{C_1}$ und $\frac{\Delta C_2}{C_2}$ für die entsprechenden Temperaturen t_1 und t_2 bei anderen gleichen Bedingungen gefunden hat, kann man den Wert des Temperaturkoeffizienten nach folgender Formel berechnen:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = \sqrt[\frac{t_2 - t_1}{10}]{\frac{\Delta C_2 \cdot C_1}{\Delta C_1 \cdot C_2}}.$$

Die Versuche.

Es wurden Cyanin (von Grübler, Leipzig), Pinachrom, Pinaverdol und Pinacyanol (von Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.) untersucht.

Die gemessenen Größen, sowie die berechneten Werte von Temperaturkoeffizienten sind in folgenden Tabellen 1—12 angeführt.

Cyanin.

Ausbleichdauer: 15 Minuten.

Tabelle 1.

$\lambda = 600\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
1	21,5	0,503	0,375	0,255
2	91,2	0,627	0,443	0,297
3	20,6	0 633	0,494	0,220
4	84,5	0,635	0,449	0,292
5	19,0	1,030	0,803	0,220
6	82,5	0,931	0,664	0,287

Tabelle 2.

$\lambda = 600\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
1—2	1,022
1—4	1,022
1—6	1,020
2—3	1,043
2—5	1,042
3—4	1,045
3—6	1,044
4—5	1,044
5—6	1,043
Mittel	1,036

Tabelle 3.

$\lambda = 560\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
7	22,0	0,880	0,758	0,139
8	88,7	0,700	0,541	0,227
9	22,8	0,855	0,741	0,134
10	85,0	0,846	0,653	0,228
11	19,5	1,859	1,604	0,137
12	80,7	1,686	1,308	0,224

Tabelle 4.

$\lambda = 560\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
7—8	1,079
7—10	1,082
7—12	1,085
8—9	1,083
8—11	1,076
9—10	1,089
9—12	1,093
10—11	1,081
11—12	1,084
Mittel	1,084

Pinachrom.

Ausbleichdauer: 15 Minuten.

Tabelle 5.

$\lambda = 600\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
13	16,6	0,468	0,417	0,109
14	57,5	0,450	0,386	0,142
15	17,0	0,500	0,447	0,107
16	58,0	0,460	0,396	0,140

Tabelle 6.

$\lambda = 600\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
13—14	1,067
13—16	1,062
14—15	1,072
15—16	1,067
Mittel	1,067

Tabelle 7.

$\lambda = 580\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
17	18,3	1,888	1,664	0,119
18	79,2	2,783	2,243	0,194
19	18,4	2,670	2,354	0,122
20	74,7	2,670	2,217	0,174

Tabelle 8.

$\lambda = 580\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
17—18	1,083
17—20	1,088
18—19	1,079
19—20	1,065
Mittel	1,079

Pinaverdol.

Ausbleichdauer: 30 Minuten.

Tabelle 9.

$\lambda = 570\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
21	18,2	0,472	0,426	0,097
22	69,1	0,496	0,429	0,135
23	18,4	0,512	0,463	0,096
24	69,5	0,464	0,400	0,137

Tabelle 10.

$\lambda = 570\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
21—22	1,067
21—24	1,070
22—23	1,069
23—24	1,072
Mittel	1,069

Pinacyanol.

Ausbleichdauer: 30 Minuten.

Tabelle 11.

$\lambda = 610\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
25	19,1	0,614	0,523	0,148
26	62,8	0,623	0,516	0,172
27	19,3	0,648	0,557	0,145
28	62,6	0,596	0,492	0,174

Tabelle 12.

$\lambda = 610\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
25—26	1,035
25—28	1,038
26—27	1,040
27—28	1,038
Mittel	1,038

Aus den Tabellen sieht man, daß die Temperaturkoeffizienten der untersuchten Farbstoffe bei verschiedenen Wellenlängen von 1,036 bis 1,084 schwanken und also zu den kleinsten der bisher bei den photochemischen Reaktionen gemessenen gehören.

Zum Schlusse erlaube ich mir Herrn P. Lasareff für die Anregung und die Unterstützung bei dieser Arbeit, sowie dem Herrn Prof. W. Stscheglajeff für die geliehenen Apparate meinen Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) E. Goldberg, Zeitschr. f. phys. Chemie. **41.** 1. 1902.

2) Lemoine, Ann. Chim. Phys. (6) **7.** 433. 1895; C. r. **129.** 719. 1899.

3) J. M. Eder, Wien. Ak. Ber. II. 80. 1879; Handb. d. Photogr. I. 381, Halle a. S. 1891.

4) Dewar, Brit. Journ. of Photogr. **46.** 707. 1899; Arch. f. wiss. Photogr. **121.** 1900.

5) P. V. Bevan, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12.** 398. 1904.

6) R. Luther u. Fr. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chemie. **53.** 385. 1905; **54.** 384. 1906.

7) J. Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chemic. **58.** 214. 1907; **64.** 215. 1908; russische Dissertation, Moskau 1908. 47.

8) Fr. Weigert, Zeitschr. f. Elektroch. **14.** 591. 1908.

9) J. Plotnikow, Photochemie, Halle a. S. 1910. 115.

10) M. Trautz, Diese Zeitschrift **6.** 169. 1908.

11) P. Lasareff, Ann. d. Phys. **24.** 661. 1907; Journ. d. russ. ph.-ch. Ges. **39.** 236. 1907.

12) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12.** 984. 1903.

13) P. Lasareff, l. c.

Moskau,
Kaiserliche Technische Hochschule, Physikalisches Laboratorium,
Mai 1910.

(Eingegangen am 29. Mai 1910.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

K. Schaum. Photochemie und Photographie. I. Teil. Bd. IX des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen. (Herausgegeben von G. Bredig.) VIII und 228 Seiten. 8°. Leipzig, J. A. Barth. 1908.

Angesichts der verblüffenden Schnelligkeit, mit der dem Publikum die Anzeigen und Kritiken auch der umfangreichsten und schwerverdaulichsten Werke gebracht werden, bedarf es fast einer Entschuldigung, wenn zwischen dem Erscheinen eines Buches und seiner Besprechung ein längerer Zeitraum liegt. Ich darf daher wohl einmal darauf hinweisen, daß die von den Tagesblättern übernommene Geschwindigkeit der Berichterstattung auch ihre Schattenseiten hat, und daß es in gleicher Weise im Interesse des Lesers, des Autors und des Rezensenten liegt, wenn sich die Masse der Anzeigen eines Werkes nicht auf wenige Wochen nach seinem Erscheinen zusammendrängt. Der Leser, der durch einen Zufall den Augenblick des Aktuell-Seins eines Buches verpaßt hat, wird diesem so leicht nicht wieder begegnen: die Treffwahrscheinlichkeit wird herabgesetzt. Dies ist aber in gleicher Weise zu bedauern, wenn die Kritik empfiehlt, wie wenn sie warnt. Vor allem aber kann man von dem Rezensenten, wenn er Zeit hat, verlangen, daß er nicht nur blättert, nicht nur seinen und einige bekannte Namen mit Hilfe des Registers nachschlägt und ähnliche Stichproben macht, er muß vielmehr sein Objekt wirklich gelesen haben und Rede und Antwort stehen können. Endlich kann es dem Rezensenten nur recht sein, wenn er nicht nötig hat, zu prophezeien, sondern die Brauchbarkeit eines Buches an sich und anderen ausprobieren kann.

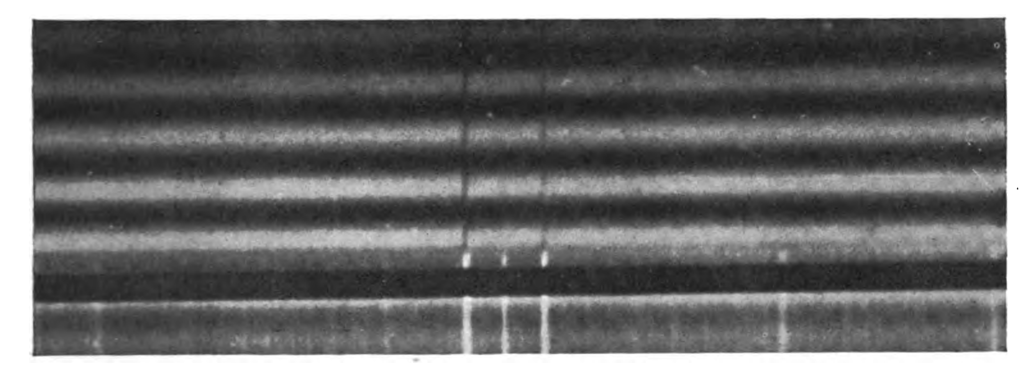
Für diejenigen Leser dieser Zeitschrift, die noch nicht selbst einen Versuch gemacht haben, sei es nun gleich gesagt, daß sich das vorliegende Werk nach der Erfahrung des Referenten im Laboratoriumsgebrauch und Unterricht aufs trefflichste bewährt hat und wegen seiner Reichhaltigkeit, Kürze und Verläßlichkeit gerade auch von den Studierenden mit Vorliebe benutzt worden ist. Der Verf. hebt in der Vorrede hervor, daß sein Buch in erster Linie für Chemiker bestimmt sei, die zum Eintritt in die Beleuchtungstechnik, zum Verständnis der photographischen und photochemischen Prozesse und zu vielen anderen Zwecken einer nicht geringen Summe von Kenntnissen aus dem Gebiete der Strahlungslehre bedürfen, die aus den vorhandenen umfangreichen Werken und der zerstreuten Literatur nicht leicht zu erwerben sind und erfahrungsgemäß von den Studierenden in der Regel nicht erworben werden. Daß ein solches Bedürfnis besteht, wird jeder zugeben, der versucht, sich schnell etwa über die Grundlagen der Leuchttechnik oder die Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Lichtquellen zu orientieren. Er wird dann freilich auch zu dem Schlusse kommen, daß das Bedürfnis nicht nur für den Chemiker, sondern auch für den Physiker besteht, wenn er nicht gerade Spezialist ist.

Das vorliegende Werk füllt diese Lücke in äußerst glücklicher und den Bedürfnissen der Chemiker wie der Physiker nicht weniger entsprechender Weise aus. Man muß staunen, welche Fülle von Material auf 228 Seiten in knapper und doch das Wesentliche erschöpfender Weise besprochen ist: 37 Seiten behandeln die Strahlungsgesetze fester und flüssiger Körper, inkl. der Meßmethoden und Meßinstrumente. Weitere 28 Seiten bringen die Strahlungspyrometrie, Meßapparate, Meßresultate, absolute Messungen. Dann folgen eine Reihe von Abschnitten, die in den meisten Lehr- und Handbüchern besonders stiefmütterlich behandelt werden und daher den meisten Lesern um so willkommener sein dürften. Zunächst ein physiologischer Teil (29 Seiten), der die sichtbaren Strahlen behandelt: die Farben der einzelnen Spektralgebiete, die Empfindlichkeit des Auges, die Glüherscheinungen, die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges, Farbenmischungen und Theorien der Farbenempfindung, Dinge, die bekanntlich heute für den Photochemiker, Physiker und Astrophysiker von nicht geringerer Bedeutung sind, wie für den reinen Physiologen. Die nächsten 37 Seiten bringen einen äußerst brauchbaren Grundriß der Photometrie, Grundlagen der Photometrie, Meßmethoden, Einheiten, Spektrophotometrie, Grundlagen der Beleuchtungslehre. Der folgende Abschnitt (60 Seiten) führt den letztgenannten Punkt nach der technischen Seite aus. Der erste Teil behandelt die Grundlagen der Leuchttechnik: Energetik der Lichtquellen, Bewertung der Lichtquellen, Bestimmung der energetischen Verhältnisse einer Lichtquelle, Probleme der Leuchttechnik; der zweite Teil bringt die speziellen Untersuchungen der wichtigsten natürlichen und künstlichen Lichtquellen. Meines Wissens existiert bisher kein Buch, in dem man das vielfach zerstreute Material des letztgenannten Abschnittes so kurz und klar beisammen fände wie im vorliegenden Werke.

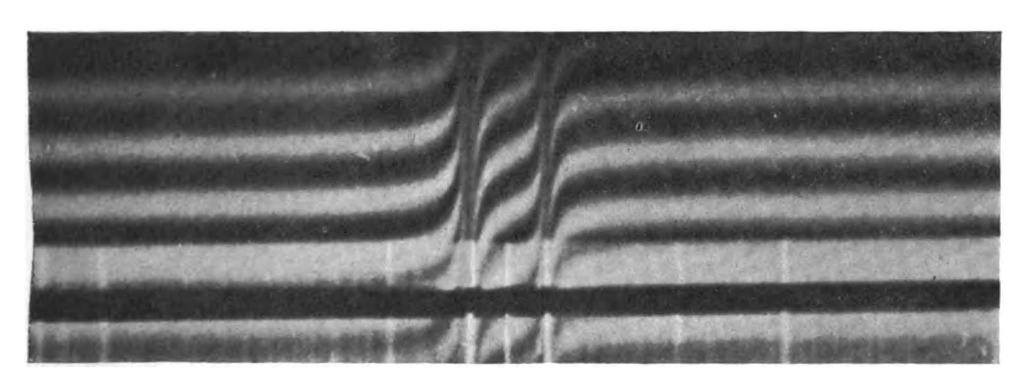
Der letzte Abschnitt endlich enthält auf einigen 30 Seiten einen kurzen aber wiederum äußerst gehaltvollen Abriß der Spektroskopie. Wieviel in allen genannten Abschnitten zusammengetragen ist, sieht man, wenn man im Laboratorium das Buch zu Rate zieht. Die Darstellung ist stets möglichst elementar gehalten, auf schnelle Orientierung berechnet. Weit ausholende Beweise sind weggelassen. An solchen Stellen und wo der Raum nicht reicht, wird auf zugängliche Spezialwerke verwiesen. In strittigen Fragen läßt der Verf. alle Teile zu Wort kommen und übt eine besonnene Zurückhaltung.

Der Raum verbietet dies im einzelnen zu belegen und an Proben zu zeigen. Ich bin überzeugt, daß jeder, der das Buch in der Praxis benutzt, es bald unentbehrlich finden wird. Er wird zugleich mit mir in dem Wunsche übereinstimmen, daß dem vorliegenden ersten Teile recht bald der zweite folgt. Konen.

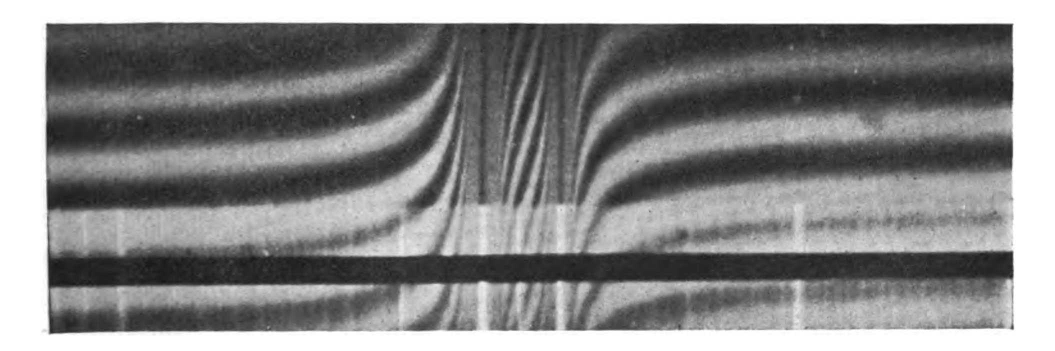
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.



Figur 1.



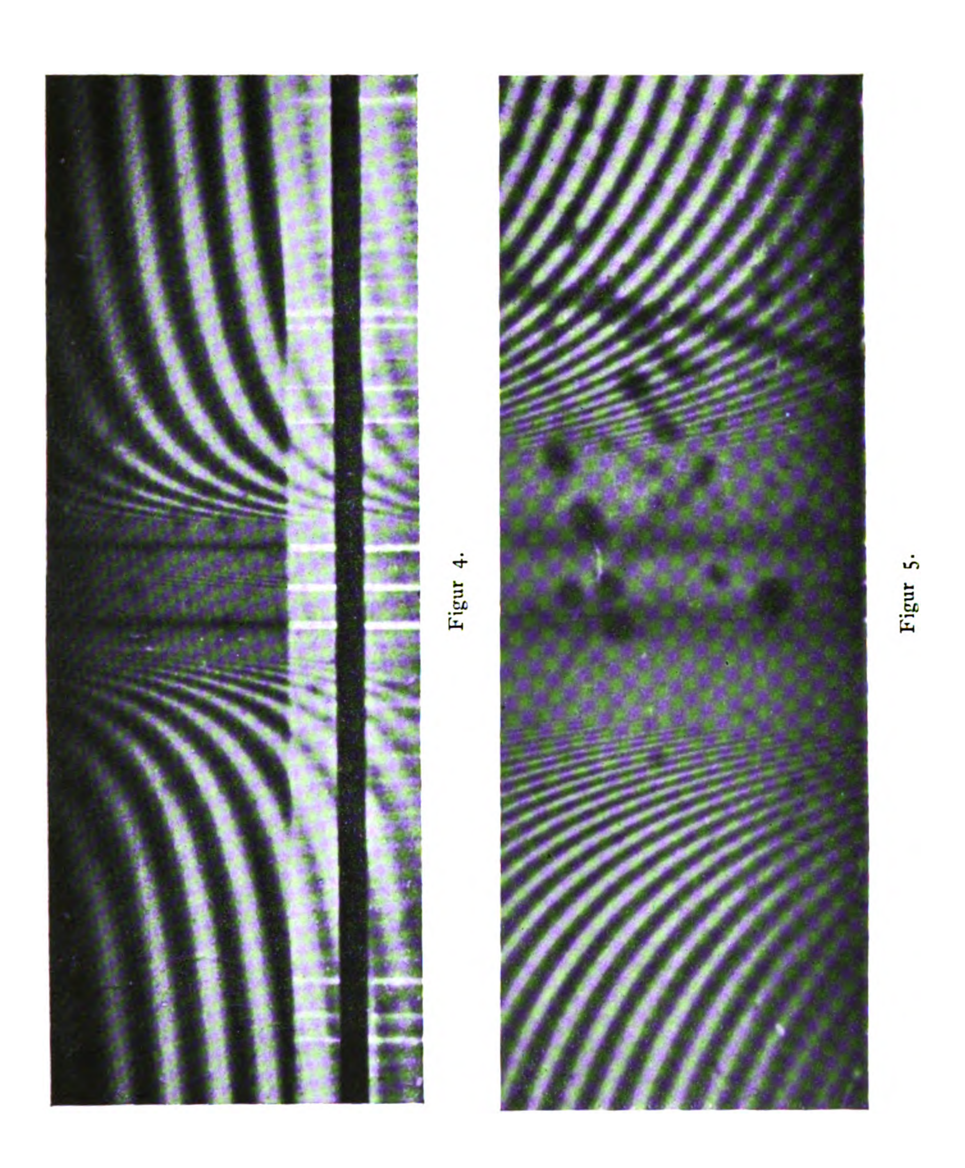
Figur 2.



Figur 3.

D. Roschdestwensky.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Figur 4. Figur 5.

D. Roschdestwensky.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 3.

Über die Abschwächung mit Persulfat.

Von

E. Stenger und H. Heller.

Mit 2 Figuren.

In dieser Zeitschrift hat Joh. Pinnow[1]) dargelegt, daß ein Silbernitratzusatz zum Persulfatabschwächer die Abschwächung beschleunigt, ferner gab er einen Hinweis darauf, daß man Persulfatlösungen mit destilliertem Wasser ansetzen solle, um eine Fleckenbildung zu vermeiden. Wir haben in einer ausführlichen Arbeit über den Persulfatabschwächer[2]) einige Punkte gefunden, welche mit den Pinnowschen Ergebnissen in Zusammenhang stehen.

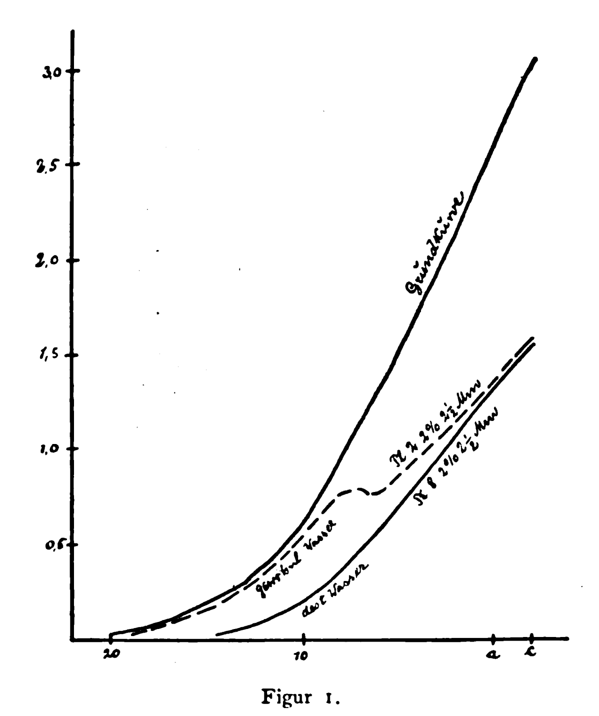
Plattenstreifen, welche in Scheiners Sensitometer belichtet worden waren, wurden der Abschwächung unter verschiedenen Bedingungen unterworfen und in Martens Polarisationsphotometer vor und nach der Abschwächung durchgemessen. Die Ergebnisse wurden aus den gemessenen Zahlenwerten unter Zuhilfenahme der Gradationskurven abgeleitet.

Der Einfluß der Qualität des Wassers, welches zur Lösung des Ammoniumpersulfats verwandt wird, ist ein weit größerer als sich aus den Mitteilungen Pinnows vermuten läßt. Von der Beschaffenheit des Wassers ist der Charakter des Abschwächungsprozesses mit Ammoniumpersulfat in weitgehendem Maße abhängig.

Wir haben grundlegende Unterschiede bei der Abschwächung gefunden, je nachdem wir in destilliertem Wasser oder in dem uns im Laboratorium zur Verfügung stehenden Charlottenburger Leitungswasser abschwächten, und konnten die erhaltenen Unterschiede auf den Chlorgehalt beziehungsweise die Chlorfreiheit des verwendeten Wassers zurückführen. Ohne auf chemische Erörterungen der Vorgänge einzugehen, wurde konstatiert, daß das sehr chlorhaltige Charlottenburger Wasser eine nach der neuerdings von Schuller[3]) gegebenen Abschwächernomenklatur durchaus „persulfatartige“ Abschwächung erzeugt, während die gleichprozentige Persulfatlösung

in destilliertem Wasser als rein „progressiver“ Abschwächer wirkt. Alle in dieser Richtung angestellten Versuche bezeugten uns, daß der Chlorgehalt des Wassers (in Charlottenburg nach vorgenommenen Analysen 90 mgr im Liter) die genannten Unterschiede zu erzeugen vermag.

In Tabelle 1 sind vier unserer Versuchsplatten nebeneinander gestellt, von denen je zwei in destilliertem, je zwei in Charlottenburger Wasser abgeschwächt sind. Je eine der in destilliertem und Leitungswasser behandelten Platten hat gleiche Versuchsbedingungen.



Figur 1.

Figur 1 enthält die graphische Darstellung der Platten 8 und 2. Wir sehen, daß bei Platte 2 nur die Schwärzungen über etwa 1,0 erheblich abgeschwächt sind, während die Werte unter 1,0 nur sehr wenig verändert worden sind. Daher zeigt diese in Charlottenburger Wasser abgeschwächte Platte in ihrer Gradationskurve eine auffällige Abbiegung, welche in den unter gleichen Bedingungen sich stets wiederholenden Fällen „Knick“ genannt wurde. Unterhalb dieses Knicks tritt gewissermaßen eine „Schutzwirkung“ ein, welche bei der Gradationskurve der in destilliertem Wasser abgeschwächten

Platte 8 nicht gefunden wird. (Die Grundkurven der beiden hier verglichenen Platten waren identisch, da die Platten unter völlig gleichen Bedingungen hergestellt waren.)

In Tabelle 2 ist für gewisse Plattenschwärzungen die durch die Persulfatabschwächung entstandene Verminderung der Schwärzung in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung berechnet. Bei der in destilliertem Wasser $2^1/_2$ Minuten lang abgeschwächten Platte 8 fallen mit steigenden Schwärzungswerten die Prozentzahlen von 75 bis $48^0/_0$. In der ebenso 5 Minuten lang behandelten Platte 10 bewegt sich die Schwärzungsabnahme zwischen 82 und $87^0/_0$. Bei einer Einwirkungszeit von $2^1/_2$ Minuten werden die am schwächsten gedeckten Plattenfelder relativ am stärksten angegriffen, während mit wachsender Dichtigkeit die prozentuale Menge des entfernten Silbers ziemlich gleichmäßig abnimmt; bei einer Einwirkungsdauer von 5 Minuten dagegen ist die ganze Skala von den Schatten bis zu den Lichtern prozentual fast ganz gleichmäßig angegriffen worden. Bei einer Einwirkungszeit von $2^1/_2$ Minuten bleibt die Wirkung bei den stark gedeckten Feldern infolge der allmählichen Diffusion hinter der Wirkung auf die schwach gedeckten Felder zurück; nach 5 Minuten dagegen hat schon ein vollständiger Ausgleich stattgefunden, Lichter und Schatten sind prozentual gleichstark abgeschwächt worden („progressive" Abschwächung). Durch eine Persulfatlösung in destilliertem Wasser werden die Lichter prozentual nicht stärker angegriffen als die Schatten.

Die für Lösungen in Charlottenburger Wasser berechneten Zahlen (Tabelle 2) geben ein anderes Bild. Hier beträgt bei den schwach gedeckten Feldern die gelöste Silbermenge nicht mehr als etwa $10^0/_0$ in den gegebenen Beispielen. Die Werte steigen dann mit zunehmender Deckung zuerst sehr schnell, später langsamer an und erreichen in Platte 9 einen Höchstwert von $74^0/_0$. Persulfatlösungen in stark chlorhaltigem Leitungswasser greifen also die schwach gedeckten Felder (die Schatten) wenig, die Lichter mit zunehmender Deckung immer stärker an („persulfatartiger" Abschwächer).

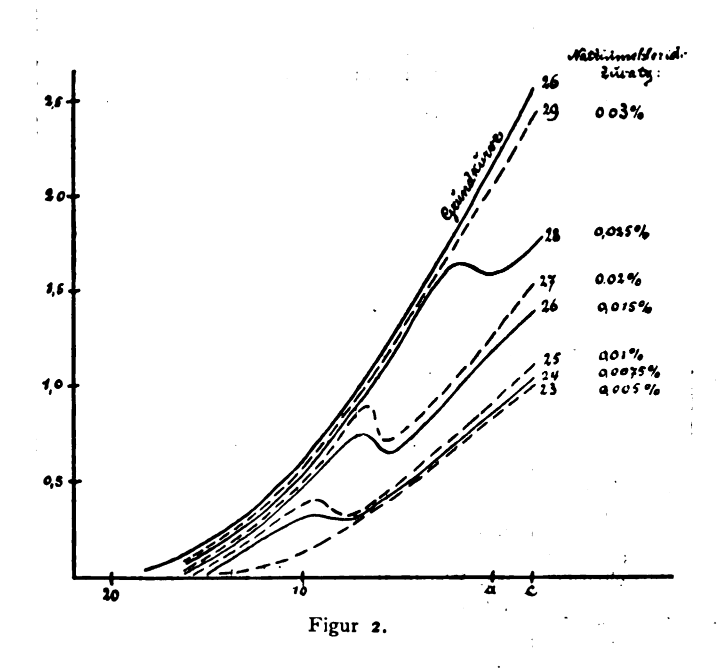
Eine weitere Versuchsreihe galt einer Abschwächung in unbewegter, ausnivellierter Schale in Leitungswasser. Die Kurven der Abschwächung nähern sich in ihrem unteren Verlauf ganz denen, welche die Einwirkung einer in destilliertem Wasser hergestellten Persulfatlösung zeigen; bei einer Einwirkungsdauer bis zu 5 Minuten ist der Knick zwar noch vorhanden, aber bis zu den kleinsten

Schwärzungsgraden heruntergedrückt. Bei einer Abschwächung von 10 Minuten ist er ganz verschwunden und auch die Felder geringster Deckung sind angegriffen worden. In ihrem mittleren und oberen Teil verlaufen alle Abschwächungskurven parallel zur Grundkurve der unabgeschwächten Platten; von allen Schwärzungswerten sind annähernd gleich große absolute Mengen weggelöst worden. Unter diesen Bedingungen nähert sich der Persulfatabschwächer in seiner Wirkung dem Farmer-Abschwächer (nach Schullers Nomenklatur „Oberflächen"-Abschwächer). Durch den Ausschluß jeder mechanischen Bewegung sind diejenigen Bestandteile unseres Leitungswassers, welche auf den Prozeß einwirken, an den Einwirkungsstellen schnell erschöpft und werden nicht neu ersetzt, so daß der Prozeß ähnlich wie in destilliertem Wasser verläuft; aber auch das Persulfat ist in der der Negativschicht übergelagerten Flüssigkeitsschicht über den stark gedeckten Feldern bald aufgebraucht und kann daher dort nur eine beschränkte Wirkung ausüben. Bei einer unter den geschilderten Bedingungen vorgenommenen Abschwächung (unbewegte Schale, Leitungswasser, Persulfat 2:100, 10 Minuten lang) wurden von einer Plattenschwärzung von 0,3: 100 %, von einer solchen von 1,5: 70 %, von einer solchen von 3,0: 37 % weggenommen, während die entsprechenden Zahlen bei einer zum Vergleich in Farmer abgeschwächten Platte 93, 60, 38 % betrugen.

In den gegebenen Beispielen kommt also die Modulationsfähigkeit des Persulfatabschwächers zum Ausdruck, den wir unter gewissen Bedingungen als Oberflächen-, als progressiven und als persulfatartigen Abschwächer kennen gelernt haben.

Die durch den Chlorgehalt des zur Lösung des Persulfats verwendeten Wassers erzeugte Schutzwirkung wurde in einer weiteren Versuchsreihe in wechselndem Maße künstlich erzeugt, einerseits um den Beweis der Richtigkeit unserer Annahme zu führen, andererseits um durch Modifikation der Chlormenge die Abhängigkeit des Prozesses von dieser festzustellen. Tabelle 3 enthält die Zahlenwerte einer Reihe von Versuchen von Abschwächungen (2 %ige Lösungen) in destilliertem Wasser unter Zusatz von Chlornatriummengen zwischen 0,005 und 0,035 % bezogen auf die Gesamtflüssigkeitsmenge. Figur 2 enthält die graphische Darstellung dieser Werte, wobei, um die Kurven übersichtlich zu gestalten, dieselben unter möglichster Anlehnung an die gemessenen Werte schematisch gezeichnet wurden, indem Kreuzungen der einzelnen Kurven vermieden wurden; aufeinander fallende Kurven wurden nebeneinander

gelegt, ohne daß durch diese Änderungen irgendwelche Verschiebungen von prinzipieller Bedeutung entstanden. Die Kurven lehren, daß, soweit sie den Wirkungen eines Kochsalzzusatzes von 0,0075 bis 0,025 % entsprechen, sie denjenigen im Charakter durchaus analog sind, welche durch Persulfatlösungen in Gebrauchswässern mit verschiedenem, praktisch vorkommenden, natürlichen Chlorgehalt erhalten wurden. Ein Kochsalzgehalt von 0,005 % vermochte in diesem Sinne noch keinen merklichen Einfluß auszuüben; die diesem Chlornatriumgehalt entsprechende Kurve gleicht den in



Figur 2.

destilliertem Wasser erhaltenen. Bei höherem Kochsalzzusatz (0,0075 bis 0,025 %) finden wir stets den charakteristischen Knick, dessen Lage von dem Kochsalzgehalt der Lösung abhängt, in der Weise, daß die Knickung um so höher liegt, je größer der Kochsalzgehalt ist. Der Knick liegt für einen

Kochsalzgehalt v.	0,0075 %	bei einer Schwärzung von etwa	0,35 (Pl. 24),
„ „	0,01	„ „ „ „ „ „	0,4 (Pl. 25),
„ „	0,015	„ „ „ „ „ „	0,75 (Pl. 26),
„ „	0,02	„ „ „ „ „ „	0,95 (Pl. 27),
„ „	0,025	„ „ „ „ „ „	1,65 (Pl. 28),

Tabelle 1.

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen	Persulfat gelöst in	Einwirk.-Zeit in Min.	Prozentgeh. der Lösg.	Schwärzungen c	b	a	1	2	3
8	nicht abgeschw.	—	—	—	2,92	2,76	2,63	2,41	2,09	1,94
	abgeschwächt	dest. Wasser	$2^1/_2$	2	1,53	1,42	1,36	1,26	1,12	0,96
10	nicht abgeschw.	—	—	—	3,18	2,75	2,47	2,22	2,03	1,82
	abgeschwächt	dest. Wasser	5	2	0,52	0,47	0,44	0,41	—	0,32
2	nicht abgeschw.	—	—	—	2,92	2,76	2,63	2,41	2,09	1,94
	abgeschwächt	Charlottenburger Leitungswasser	$2^1/_2$	2	1,60	1,47	1,33	1,24	1,15	1,04
9	nicht abgeschw.	—	—	—	3,18	2,75	2,47	2,22	2,03	1,82
	abgeschwächt	Charlottenburger Leitungswasser	5	2	0,81	0,75	0,69	0,64	0,61	0,56

Tabelle 3.

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen	Persulfat gelöst in		Einwirk.-Zeit in Min.	Prozentgeh. der Lösg.	Schwärzungen c	b	a	1	2	3
23	nicht abgeschw.	—		—	—	2,31	—	1,94	—	1,66	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,005 %		$2^1/_2$	2	1,16	1,08	1,00	0,89	0,79	0,70
24	nicht abgeschw.	—		—	—	2,29	—	1,94	—	1,60	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,0075 %		$2^1/_2$	2	1,12	—	0,88	—	0,71	—
25	nicht abgeschw.	—		—	—	2,28	—	1,93	—	1,57	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,01 %		$2^1/_2$	2	1,03	—	0,87	—	0,68	—
26	nicht abgeschw.	—	Chlornatrium	—	—	2,50	2,36	2,22	—	1,82	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,015 %		$2^1/_2$	2	1,37	—	1,21	—	1,02	—
27	nicht abgeschw.	—		—	—	2,76	2,61	2,43	—	1,95	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,02 %		$2^1/_2$	2	1,51	—	1,25	—	1,00	—
28	nicht abgeschw.	—		—	—	2,50	2,36	2,22	—	1,82	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,025 %		$2^1/_2$	2	1,72	1,61	1,56	1,58	1,65	1,59
29	nicht abgeschw.	—		—	—	2,28	—	1,93	—	1,57	—
	abgeschwächw.	dest. Wasser + 0,03 %		$2^1/_2$	2	2,13	—	1,85	—	1,54	—
30	nicht abgescht	dest. —		—	—	2,50	2,36	2,22	—	1,82	—
	abgeschwächt	Wasser + 0,035 %		$2^1/_2$	2	2,32	2,21	1,93	—	1,64	—

Tabelle 1.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung																	Schleier
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1,72	1,49	1,33	1,18	0,98	0,80	0,64	0,48	0,37	0,27	0,21	0,18	0,09	0,07	0,06	0,03	0,02	0,29
0,82	0,69	0,59	0,48	0,37	0,29	0,22	0,15	0,11	0,08	0,05	—	—	—	—	—	—	0,21
1,65	1,45	1,29	1,11	0,93	0,74	0,63	0,50	0,40	0,32	0,24	0,20	0,16	—	—	—	—	0,23
—	0,20	—	0,15	—	0,10	—	0,07	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,11
1,72	1,49	1,33	1,18	0,98	0,80	0,64	0,48	0.37	0,27	0.21	0,18	0,09	0,07	0,06	0,03	0,02	0,29
0,93	0,85	0,77	0,78	0,78	0,67	0,55	0,42	0,35	0,24	0,20	0,15	0,09	0,07	0,06	0,03	0,02	0,22
1,65	1,45	1,29	1,11	0,93	0,74	0,63	0,50	0,40	0,32	0,24	0,20	0,16	—	—	—	—	0,23
0,52	0,49	0,45	0,43	0,47	0,63	0,52	0,40	0,31	0,23	0,18	0,15	0,12	—	—	—	—	0,21

Tabelle 3.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung															Schleier
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18	20	
1,28	—	0,96	—	0,66	—	0,38	—	0,20	—	0,09	0,04	0,02	—	—	0,35
0,61	0,53	0,44	0,37	0,29	0,19	0,13	0,10	0,06	0,03	0,02	0,02	—	—	—	0,33
1,25	—	0,88	—	0,60	—	0,36	—	0,18	—	0,04	0,02	--	—	—	0,32
0,55	—	0,42	0,36	0,33	0,33	0,31	0,25	0,20	—	0,04	0,02	—	—	—	0,30
1,22	—	0,90	—	0,61	—	0,39	—	0,21	0,15	0,09	0,06	0,02	—	—	0,25
0,49	—	0,35	0,32	0,30	0,37	0,35	—	0,19	0,13	0,08	0,06	0,02	—	—	0,20
1,43	—	1,08	—	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	0,00	0,27
0,83	0,74	0,71	0,75	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	0,00	0,21
1,55	—	1,09	—	0,82	—	0,50	—	0,27	—	0,14	—	0,07	0,03	0,02	0,37
0,74	0,65	0,63	0,90	0,74	—	0,45	—	0,23	—	0,10	—	0,02	—	0,02	0,32
1,43	—	1,08	—	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	—	0,27
1,39	—	1,04	—	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	—	0,21
1,22	—	0,90	—	0,61	—	0,39	—	0,21	0,15	0,09	0,06	0,02	—	—	0,25
1,16	—	0,86	—	0,61	—	0,36	—	0,21	—	0,09	—	0,02	—	—	0,23
1,43	—	1,08	—	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	—	0,27
1,35	—	0,98	—	0,68	—	0,45	—	0,27	—	0,08	—	0,02	0,00	—	0,25

Tabelle 2.

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen: Einwirkungszeit in Minuten	Versuchsbedingungen: Prozentgehalt der Lösung	Schwärzung der nicht abgeschwächten Platten: 0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	1,75	2,0	2,5	3,0
			Es wurden gelöst in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung A. durch eine Persulfatlösung in destilliertem Wasser Prozentzahlen:									
8 10	$2^1/_2$ 5	2 2	75 84	68 86	59 87	57 87	54 87	53 85	52 84	49 82	48 82	48 83
			B. durch eine Persulfatlösung in Charlottenburger Leitungswasser Prozentzahlen:									
2 9	$2^1/_2$ 5	2 2	16 20	6 20	9 15	22 55	35 63	42 67	46 69	46 70	49 72	45 74

Tabelle 4.

Platten-Nummer	Behandlung der Platte	Abschwächung: Einwirkungszeit in Min.	Abschwächung: Prozentgehalt der Lösung	Schwärzungen der Sensitometerfelder: c	b	a	2	4	6	8	10	12	14	16	Schleier
31	unabgeschwächt	—	—	2,50	2,36	2,22	1,82	1,43	1,08	0,75	0,47	0,28	0,08	0,02	0,27
	abgeschw. in dest. Wasser + 0,1 % Chlornatrium	10	2	2,17	2,05	1,94	1,62	1,25	0,94	0.65	0,41	0,20	0,08	0,01	0,21
	abgeschw. Platte fixiert	—	—	1,73	1,47	1,23	0,96	0,69	0,49	0,32	0,16	0,06	—	—	0,21

während bei einem Kochsalzgehalt von 0,03 % und darüber hinaus der charakteristische Knick nicht mehr vorhanden ist. Diese Platte (Pl. 29) hat jetzt in ihrer ganzen Skala nur eine ganz unbedeutende, gleichmäßige Abschwächung erlitten, da sie vollständig unter der „Schutzwirkung" stand. Analoge Versuche unter Zusatz von Brom-, Jod- oder Fluorsalzen zeitigten teilweise analoge Resultate, deren ausführliche Diskussion an anderer Stelle[2]) erfolgt.

Der Chlorgehalt des uns zur Verfügung stehenden Charlottenburger Wassers ist ein verhältnismäßig recht hoher. Gebrauchswässer mit niedrigerem Chlorgehalt verursachen natürlich entsprechend geringere Schutzwirkung; eine solche tritt auch bei natürlichem Wasser nicht ein, wenn der Chlorgehalt unterhalb der von uns im vorstehenden ermittelten Grenze der Einwirkung liegt. Die Mehrzahl der Leitungswässer besitzt einen Chlorgehalt, der diesen Grenzwert übersteigt.

Es lag nicht im Bereiche der Aufgabe, die wir uns gestellt hatten, die chemische Natur der Persulfatabschwächung zu erörtern; ein Hinweis soll im Anschluß an Pinnows Untersuchungen gegeben werden: Pinnow hat gefunden, daß durch Zugabe von Silbernitrat (eines löslichen Silbersalzes) zum Persulfatabschwächer eine Erhöhung der abschwächenden Wirkung eintritt, er führt also der Lösung Silberionen zu. Durch die Anwesenheit von Chlor im Persulfatlösungsmittel scheidet sich unlösliches Chlorsilber aus, es werden der Lösung Silberionen entzogen und gleichzeitig tritt eine partielle Verminderung der Abschwächung ein (und zwar im Sinne des „persulfatartigen" Charakters des Persulfatabschwächers). Dieser prinzipielle Unterschied mag eine Andeutung geben, in welcher Richtung der Grund des verschiedenen Verhaltens von Persulfatlösungen zu suchen ist.[4])

Weitere Versuche sollen an dieser Stelle nur in bezug auf ihre Ergebnisse besprochen werden; es sei in diesen Fällen, wie auch in bezug auf weiteres Versuchsmaterial für das bisher Besprochene nochmals auf unsere ausführliche Mitteilung an anderer Stelle verwiesen.

Sowohl in destilliertem Wasser wie in chlorhaltigem Gebrauchswasser nimmt das Maß der Abschwächung durch Verlängerung der Einwirkungszeit mehr zu als durch die Erhöhung des Prozentgehaltes der Lösung.

Mehrfach wiederholte Abschwächung an der gleichen Platte in einer mit destilliertem Wasser hergestellten Persulfatlösung hat die

gleiche Wirkung wie die erste Abschwächung, während im gleichen Falle bei Verwendung von chlorhaltigem Wasser die zweite und dritte Abschwächung bedeutend weniger einwirkt als die erste.

Der in Wasser mit bestimmtem Chlorgehalt stets erhaltene „Knick" der Gradationskurve für die abgeschwächte Platte liegt im Gebiete um so geringerer Schwärzungen, je intensiver die Abschwächung in bezug auf den Prozentgehalt der Persulfatlösung als auch auf die Einwirkungszeit gestaltet wird. Der Knick selbst bedeutet für die von ihm betroffenen Schwärzungswerte bei sehr energischer Einwirkung eine vollständige Umkehrung, da die Gradationskurve in diesem Gebiete einer ∼-förmigen Linie entspricht.

In Persulfat abgeschwächte Platten färben sich bei starker Belichtung violettrot, was nicht nur durch eine Behandlung der abgeschwächten Platten im Fixierbad, sondern auch durch das Baden in einer Entwicklerlösung verhindert werden kann; im Entwickler werden abgeschwächte Platten ohne Gradationsänderung ein wenig verstärkt; im Fixierbade gehen die abgeschwächten Platten ohne Gradationsänderung etwas zurück. Tabelle 4 enthält als Beispiel einen Versuch, in welchem die Abschwächung durch einen verhältnismäßig hohen künstlichen Chlorzusatz zur Persulfatlösung auf ein sehr geringes Maß herabgedrückt ist (0,1 % Chlornatrium, 10 Minuten Einwirkungsdauer), indem die „Schutzwirkung" über die ganze Platte ausgedehnt ist; wird eine derartige Platte in das Fixierbad gebracht, so kann dieses stärker abschwächend wirken durch Entfernung der im Persulfatbade gebildeten Fixierbad-löslichen Silbersalze als der eigentliche Abschwächungsprozeß, und das Resultat ist eine progressive Abschwächung der Platte.

Frische Persulfatpräparate, welche noch keine Zersetzung zeigen und nur ganz schwach sauer reagieren, schwächen sowohl in destilliertem wie in chlorhaltigem Wasser nur wenig ab. In diesem Falle wirkt geringer Salpetersäurezusatz erhöhend auf die abschwächende Kraft.

Setzt man zu Persulfatlösungen in destilliertem Wasser Salzsäure in solchen Mengenverhältnissen, die den Chlornatriumzusätzen entsprechen, so tritt ebenfalls die Schutzwirkung ein. Ammoniakzusatz bis zur schwach alkalischen Reaktion (in ähnlicher Weise auch Cyankaliumzusatz) verlangsamt den Abschwächungsprozeß außerordentlich und hebt die Schutzwirkung in chlorhaltigem Wasser auf, da in diesen Fällen ein Chlorsilberlösungsmittel vorhanden ist. Ätzkalizusatz bis zur alkalischen Reaktion verlangsamt ebenfalls den

Abschwächungsprozeß, ohne die Schutzwirkung in chlorhaltigem Wasser aufzuheben.

Persulfatlösungen in hartem Gebrauchswasser schwächen weniger intensiv ab als solche in weichem Wasser.

Ein Einfluß der verwendeten Plattensorte, des Entwicklers und des Fixierbades auf den Grad oder Verlauf der Abschwächung konnte nicht konstatiert werden; die Versuche mit Fixierbad beschränkten sich auf in bezug auf ihre Gebrauchsfähigkeit einwandsfreie Bäder.

Der Schleier der Platten wird im Gegensatz zur Behauptung anderer Autoren stets, wenn auch nur in ganz geringem Maße abgeschwächt, und zwar in destilliertem Wasser etwas mehr als in chlorhaltigem.

Es wurden allgemeine Arbeitsvorschriften und Rezepte für progressive und persulfatartige Abschwächung mit Hilfe des Ammoniumpersulfats gegeben, zur progressiven Abschwächung sind 1 %ige Lösungen in destilliertem Wasser bei entsprechender Einwirkungszeit, zur persulfatartigen 2 %ige Lösungen in destilliertem Wasser unter Zugabe von 1,5—2 5 ccm einer 1 %igen Chlornatriumlösung auf 100 ccm Flüssigkeit zu verwenden, wobei von der zugefügten Chlorsalzmenge der Grad der Schutzwirkung abhängig ist.

Charlottenburg, Photochemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, Ende Juni 1910.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschrift, **VI.** 1908. 130.

2) Erscheint demnächst in der Zeitschrift für Reproduktionstechnik 1910.

3) Photographische Rundschau 1910. 113.

4) Anm. bei der Korrektur: Während des Druckes dieser Arbeit hatten wir Gelegenheit, unsere Auffassung des chemischen Vorgangs bei der Persulfatabschwächung in der Photogr. Rundschau 1910 darzustellen.

(Eingegangen am 7. Juli 1910.)

Über Emission und Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom.

Von

Wihelm Jungjohann.

Mit 34 Figuren im Text und 1 Tafel.

Kapitel 1.

Die Erörterung der Gesichtspunkte, welche für Energiemessungen in Gasspektren in Frage kommen, ist bereits in einer gemeinsam mit Herrn Prof. Dr. H. Konen veröffentlichten Arbeit mitgeteilt worden.[1]) Im folgenden soll nun über eine Reihe von Versuchen und Messungen berichtet werden, die ich auf Anregung von Herrn Professor H. Konen im physikalischen Institut der Universität Münster unternommen habe. Ich habe Intensitätsmessungen an Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff gemacht, ferner Absorptionsversuche und -Messungen an Stickstoff und Wasserstoff ausgeführt.

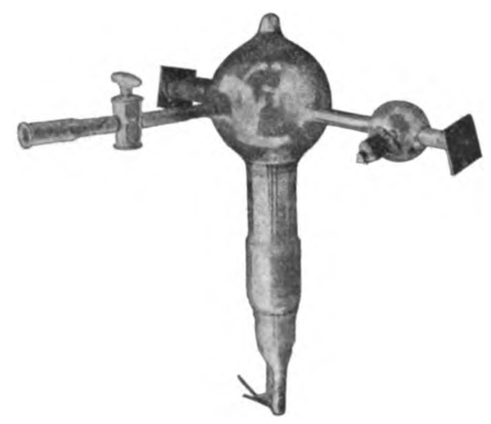
Kapitel 2.

Instrumente und Methoden.

1. Entladungsröhren.

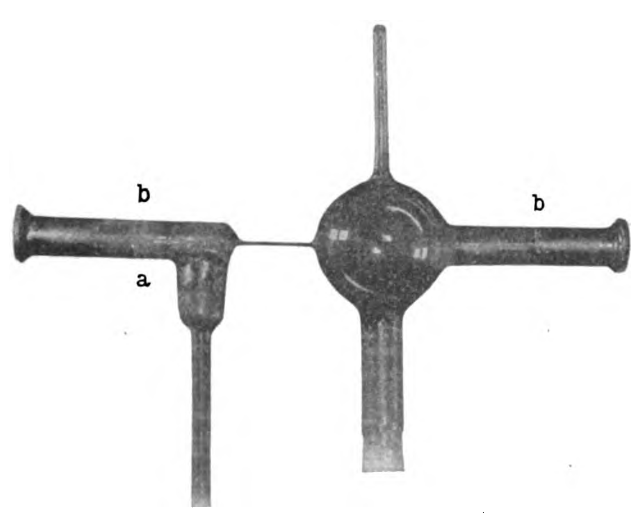
Als Entladungsröhre diente bei den ersten Versuchen und Messungen eine Wehneltröhre von der Form, wie sie Figur 1 zeigt. Sie war mit einer Kapillare von 12 mm lichter Weite versehen, die Anode bestand aus einer Aluminiumscheibe von ca. 2 cm Durchmesser. Es zeigte sich jedoch im Laufe der Untersuchungen, daß diese Form der Röhren nur für geringe Stromstärken, etwa bis 200 Milliampères, zu gebrauchen war, da bei höheren Stromstärken die Kapillare glühend wurde und die Anode abschmolz. Für die weiteren Versuche wurde daher eine nach Angaben von Herrn Prof. Konen angefertigte Röhre benutzt, die von der Firma Dr. H. Geissler in Bonn hergestellt war. Eine ausführliche Beschreibung dieser Röhren findet sich in der Arbeit von Herrn Kyll, mit dem

ich die ersten Messungen gemeinsam ausführte.[2]) Da ich jedoch nach Abschluß der Arbeit des genannten Herrn noch weitere Versuche und Messungen mit diesen Entladungsröhren gemacht habe,



Figur 1.

gebe ich das Wichtigste darüber wieder. Die Form der Röhre ist aus Figur 2 ersichtlich. Die Kugel hatte einen Durchmesser von 10—12 cm, die Kapillare war 10 mm weit. Das Anodenrohr *a* war



Figur 2.

6 cm lang und 4 cm weit. Für die Messungen in Längsdurchsicht waren seitliche Ansatzrohre (*bb*) angebracht von 16—18 cm Länge, auf welche Spiegelglasplatten mit Siegellack aufgekittet waren.

Als Anode diente ein Eisenrohr von 4 cm Länge, das auf einen Eisenstab aufgeschraubt war. Dieser Stab wurde mit Siegellack in das an der Anode befindliche Ansatzrohr eingekittet.

Als Kathode wurde das Wehneltsche Glühblech verwandt.

Um ein Glühendwerden der Kapillare zu vermeiden, war die Röhre mit einem sogenannten heißen Kitt, einer Mischung von Glaserkitt, Mennige und Eisenfeilspänen in einen Blechkasten eingeschlossen, der mit ständig ab- und zufließendem Wasser zum Kühlen der Röhre gefüllt wurde.

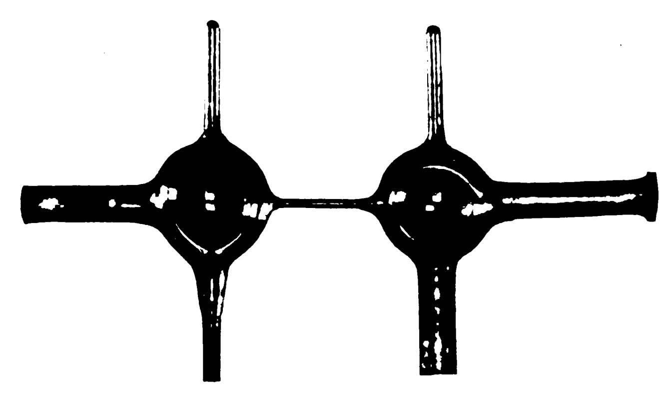
Mit den eben beschriebenen Röhren habe ich, in Gemeinschaft mit Herrn Kyll, eine Reihe von Messungen an Stickstoff ausgeführt.[3]) Diese Entladungsröhren haben manche Vorteile. Es ist bei Verwendung Wehneltscher Kathoden leicht, mit Lichtspannung zu Gasentladungen von mehreren Ampère zu gelangen, wenn man Kathoden von genügender Oberfläche verwendet. In der Tat haben neben Wehnelt selbst eine Reihe anderer Beobachter, wie Wiedemann, Geiger, Janicki u. a. derartige Röhren verwendet. Dabei haben die einen die Gasentladung als Lichtquelle verwendet, die andern den bogenähnlichen Entladungsvorgang an der Anode, der eintritt infolge des Anodenfalles, wenn man durch Verkleinern der Anode die Stromdichte an derselben genügend steigert. Man erhält alsdann einen Vorgang, der dem von Hagenbach[4]) kürzlich beschriebenen Bogen unter vermindertem Druck in den wesentlichsten Zügen gleicht.

Diese Röhren zeigen jedoch neben dem Vorteil, daß die Glühkathode den Potentialfall an der Kathode auf einen geringen Betrag herabsetzt, den Nachteil, daß bei höheren Stromstärken das Platinblech leicht durchbrennt. Man ist dann gezwungen, Gas einzulassen, den Schliff auseinanderzunehmen und ein neues Blech einzusetzen, eine Operation, die viel Zeit in Anspruch nimmt.

Ich habe mit diesen Spektralröhren mit Wehneltkathode eine Reihe von Versuchen angestellt, indem ich deren Form nach den verschiedensten Richtungen variiert habe. Es hatte sich gezeigt, daß die Kapillare an der Anschmelzstelle mit dem Anodenrohr sehr leicht entzweisprang. Hieran konnte entweder die Erwärmung der Anode oder ein ungleichmäßiges Aufliegen von der Kugel und dem Anodenrohr Schuld sein. Um beides zu vermeiden, wurde das kurze Anodenrohr ebenfalls durch eine Kugel von 12 cm Durchmesser ersetzt (siehe Figur 3).

Ferner bin ich mit dem Durchmesser der Kapillare bis auf 1 mm heruntergegangen und habe Stromdichten von über 60 Amp./qcm erreicht.[5]) Dabei war die Grenze der Stromsteigerung noch keineswegs erreicht. Es war lediglich unmöglich, bei derartigen, starken Bogenentladungen gleichkommenden Stromdichten Glasröhren zu verwenden.

Trotz mancher guten Erfolge habe ich schließlich die beschriebenen Röhren mit Wehneltkathode wieder verlassen. Die Not-



Figur 3.

wendigkeit, einen besonderen Strom zur Heizung der Kathode zu benutzen, der dazu bei größerer Oberfläche der Kathode um 10 Ampère herum betragen muß, somit viel Wärme produziert, bedingt eine ziemlich große Dimensionierung der Röhre, die mit ihrem Kühlgefäß unhandlich wird. Dazu ist es, wie bereits bemerkt, kaum zu vermeiden, daß bei derartig starken Strömen, wie ich sie verwendete, das Kathodenblech hin und wieder durchbrennt. Die hiermit verbundenen Nachteile lassen sich nur unvollkommen durch

Stromdichten in Ampère.

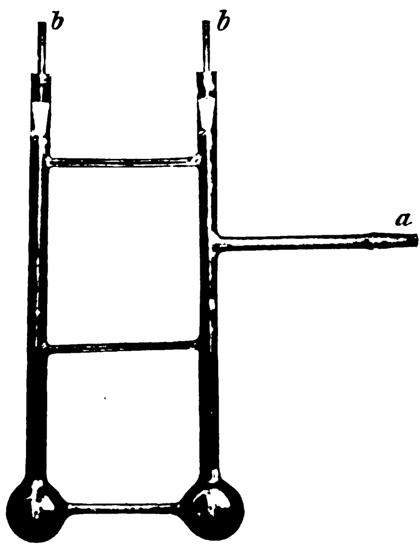
	Durchm. der Kap. in mm	6,78	100	500	800	1000	1500	1880 M. A.
Jungjohann	1		12,72	63,60	—	—	—	—
—	2		3,18	15,9	25,44	—	—	—
—	3		1,41	7,07	11,31	14,14	21,21	—
—	6		0,35	1,75	2,8	3,54	—	—
—	10		0,13	0,64	1,02	1,27	—	—
Geiger	25							0,15 (Maximum)
Kalähne	3	0,002	(Maximum)					

vorherige Anlage mehrerer Reserveglühkathoden vermeiden. Vor allem aber halten die Glasgefäße nicht die nötige Stromdichte aus. Da man wegen der Glühkathode, die nebst den zu ihrer Erneuerung erforderlichen Ansatzstücken der Röhre nicht unter eine gewisse Grenze verkleinert werden darf, der Röhre ziemliche Dimensionen geben muß, so verbietet sich die Verwendung von Quarzgefäßen schon wegen technischer Schwierigkeiten und den für mäßig dotierte Institute unerschwinglichen Kosten.

Ich habe nun gefunden, daß sich durch eine einfache Modifikation der genannten Röhren eine für viele Zwecke äußerst brauchbare Form von Spektralröhren ergibt, die etwa in der Mitte zwischen einer für Hochspannung berechneten und einer Wehneltschen Röhre liegt. Man kann nämlich auf den Heizstrom der Glühkathode gänzlich verzichten. In vielen Gasen genügt bis zu Drucken von 10 mm hinauf ein Induktionsstoß eines kleinen Induktoriums oder auch nur das Annähern einer geriebenen Hartgummi-, Glas- oder Siegellackstange an eine mit passender Kathode versehenen Röhre, um eine Entladung zu bewirken, wenn nur die zur Verfügung stehende Spannung etwa 800 Volt[6]) beträgt. Es genügt dazu, an der Kathode ein kleines Stück, etwa 0,25 qcm Platinblech von etwa 0,001 mm Dicke anzubringen, das vorher durch Eintauchen in eine wässerige Lösung von Calciumnitrat + Baryumnitrat und Glühen in einem Bunsenbrenner mit einer dünnen Schicht der Oxyde überzogen ist. Je dünner der Überzug ist, desto vorteilhafter arbeitet die Röhre; auch kann das Platinblech noch viel kleinere Abmessungen haben. Nähert man einer derartigen Röhre z. B. einen geriebenen Hartgummistab, so bemerkt man bei angelegtem Potential eine leuchtende Vorentladung (Glimmentladung), der das Einsetzen der Bogenentladung mit einem gewissen Zwischenraum, meist unmittelbar, folgt. Die Bogenentladung ist dadurch charakterisiert, daß ein Punkt des Platinbleches durch die Entladung selbst zum Glühen gebracht wird. Dadurch wird der Kathodenfall auf wenige Volt herabgesetzt und die Klemmspannung der Röhre sinkt unter Umständen bis auf 100 Volt und weniger. Der Energieverbrauch beschränkt sich im wesentlichen auf die positive Säule und den Anodenfall, so daß sich, wie beim Bogen, die Anode am stärksten erhitzt. Das negative Glimmlicht fehlt.

Nach zahlreichen Vorversuchen habe ich die folgende Form der Röhre gewählt (siehe Figur 4). Sie ist von der Firma Heraeus aus Quarzglas hergestellt und kann bei *a* mittels eines Glasschliffes

mit der Pumpe verbunden werden. Die Länge der Schenkel *bb* beträgt etwa 22 cm. Die Kugeln haben einen Durchmesser von rund 3 cm. Die Kapillare ist innen etwa 2 mm weit und 66 mm lang. Sie kann sowohl enger wie auch länger gewählt werden. Ich habe dies vermieden, um die Röhre auch zu Absorptionsversuchen benutzen zu können. Bei *b* sind Nickelstahlelektroden mit Konus eingeschliffen, die durch Aufgießen eines Tropfens Quecksilber gedichtet werden. Die Elektroden sind aus Stahldraht von etwa 2 mm Durchmesser gefertigt und tragen an ihrem unteren Ende ein einige Zentimeter langes dickeres Stück befestigt, das im



Figur 4.

Bedarfsfalle durch Aluminiumzylinder ersetzt werden kann.[7]) Das zur Kathode bestimmte Ende trägt einen Schlitz, in den ein Stückchen Platinblech von der beschriebenen Beschaffenheit eingeklemmt wird.

Die Charakteristik der Röhren gleicht im ganzen der Charakteristik der Wehneltröhren. Bei bestimmten von Gas zu Gas wechselnden Drucken setzt, die Entladung auch bei 840 Volt von selbst ein. Andernfalls genügt, wie bereits erwähnt, die Annäherung eines geriebenen Hartgummistabes. Die Wirkung desselben äußert sich vorzugsweise an der Anode. Vielfach genügte es auch, die Röhre durch Berühren oder besser durch Bestreichen mit einer Flamme abzuleiten. Dies erwies sich manchmal als notwendig,

wenn die Röhre längere Zeit gebrannt hatte, bevor man die Entladung durch elektrostatische Wirkung einleiten konnte. Neben der ableitenden Wirkung einer Flamme besteht auch eine Wirkung der Wärme. Auch wenn man die Röhre mittels einer Bunsenflamme zu schwacher Rotglut erhitzt, tritt eine Herabsetzung des Entladungspotentials ein. Da man bei diesen Versuchen eine intensive blaugrüne Phosphoreszenz des Quarzgefäßes unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlung der Bunsenflamme beobachtet (der innere Kegel ist besonders wirksam), so liegt es nahe, eine Wirkung des ultravioletten Lichtes anzunehmen. Diese Annahme trifft indes nicht zu, wie man sich durch Kontrollversuche mit Hilfe einer Bogenlampe und des durch eine Quarzlinse konzentrierten Lichtes einer Funkenstrecke überzeugen kann.[6])

Ebensowenig zeigte die Strahlung von in die Nähe gebrachtem Radiumbromid eine herabsetzende Wirkung. Doch hatte bei dem Versuch die Strahlung zuerst 0,5 mm Glas und dann das Quarzglas zu durchdringen; möglicherweise ist das negative Resultat darauf zurückzuführen.

Endlich genügt es auch, wie bereits erwähnt, zur Einleitung der Entladung einen Induktionsstoß eines kleinen Induktoriums durch die Röhre gehen zu lassen. Dazu wird ein Pol mit der entfernteren Elektrode, der andere mit dem Platindraht verbunden, den man in das Glasstück einsetzt, das die Röhre mit der Pumpe verbindet.

Mit Hilfe der genannten Mittel gelingt es unschwer, bei Drucken von rund 0,5 bis 10 mm, also gerade in dem für die meisten spektroskopischen Zwecke in Frage kommenden Druckgebiete Entladungen einzuleiten. Die Grenzzahlen wechseln mit dem benutzten Gase und mit der Röhre. Will man zu höheren Drucken übergehen, so empfiehlt es sich, zuerst die Entladung bei niedrigeren Drucken einzuleiten und dann während des Durchgehens des Stromes Gas einzulassen. Evakuiert man unter eine bestimmte Grenze, so tritt zunächst die Glimmentladung ein, die Stromstärke geht herunter und zuletzt erlischt die selbständige Strömung. Innerhalb des genannten Druckintervalls läßt sich die Stromstärke jedoch in einfachster Weise regulieren und bleibt bis auf Bruchteile eines Prozentes konstant. Geht man bei Röhren von der beschriebenen Größe erheblich unter 50 Milliampère herunter, so setzt leicht die Glimmentladung ein, indem die verhältnismäßig geringe Wärmemenge, die an der Kathode produziert wird, durch Wärmeleitung abgeleitet wird und der Rest nicht mehr genügt, um die zur Be-

seitigung des Kathodenfalls nötige Temperatursteigerung hervorzubringen. Unter gewissen Umständen beobachtet man alsdann einen periodischen Wechsel zwischen Bogen- und Glimmlichtentladung. Nachdem die Glimmentladung einige Zeit gedauert hat, steigt infolge des erhöhten Kathodenfalles die Temperatur der ganzen Kathode und die Temperatur des Platinbleches überschreitet die zur Erreichung der Bogenentladung notwendige Grenze. Sobald dies geschehen ist und die Bogenentladung beginnt, sinkt die an der Kathode geleistete Arbeit, das Glimmlicht setzt wieder ein und der Vorgang wiederholt sich.

Man kann die Glimmlichtentladung vermeiden, wenn man das Oxydblech genügend verkleinert, aus möglichst dünnem Blech herstellt und mittels eines dünnen Drahtes mit der Stahlkathode verbindet. Mit steigender Stromstärke nimmt der Durchmesser der an der Kathode glühenden Stelle zu. Man bemerkt jedoch erst bei Strömen von 0,7 Ampère aufwärts Zeichen einer stärkeren Verdampfung der die Kathode bedeckenden Oxyde. Es bildet sich dann eine unmittelbar der Kathode aufsitzende Aureole von rotgelber Farbe, die neben einigen Linien des Calciums und Baryums die Oxydbanden der beiden Metalle zeigt. Diese Bemerkung stützt sich nur auf okulare Beobachtung. In den Spektren der Kapillare ist im allgemeinen nichts von den Linien der beiden Metalle zu bemerken. Es empfiehlt sich indes, einen Überschuß von Oxyd an der Kathode zu vermeiden. Denn infolge der Verdampfung eines Teiles desselben bildet sich in der Kapillare ein Oxydanflug, der bei Glühhitze das Quarzglas angreift und trübt. Für den normalen Gebrauch der Röhre in Längsdurchsicht ist dies jedoch ohne Bedeutung, da sich die Trübung auf die Kapillare beschränkt und erst nach wochenlangem Gebrauche eintritt, außerdem bei der nötigen Vorsicht ganz vermieden werden kann. Aus dem genannten Grunde empfiehlt es sich ferner, stets von der Seite der Anode her zu beobachten. Bei längerem Gebrauche und bei Verwendung höherer Stromstärken zerstäubt zudem die Kathode und bildet allmählich einen braunen Überzug auf der Innenseite der Röhre, der aus Eisen und Platin besteht. Er ist jedoch leicht mit verdünnter Salpetersäure zu entfernen.

Ich habe in den Quarzröhren Ströme bis 1,5 Ampère benutzt. Eine weitere Steigerung verbietet sich durch die zunehmende Erhitzung der Anode, die bereits bei 0,7 Ampère lebhaft glüht. Auch die Kapillare wird bei der genannten Stromstärke bereits zur Gelb-

glut erhitzt. Trotzdem ist infolge der langen Schenkel eine Kühlung der Elektroden überflüssig.

Bei Stromstärken von etwa 0,2—1,5 Ampère bzw. Stromdichten von 6—30 Amp./qcm cr. leuchteten die Röhren mit verschiedenen Gasfüllungen mit bogenähnlichem Glanze. In der Nachbarschaft der Röhren tritt eine starke Ozonbildung ein, die bei verschiedenen Gasen verschieden stark ist, besonders stark bei CO-Füllung. Zur Aufnahme einer mit Stickstoff gefüllten Röhre mit Hilfe eines Rowlandschen Konkavgitters von 180 cm Brennweite, geringer Breite der geteilten Fläche und mäßiger Lichtstärke genügte eine Expositionszeit von 1 bis 2 Minuten, um in der ersten und zweiten Ordnung das ganze Spektrum unterhalb $\lambda = 4800$ auf gewöhnlichen Platten zu erhalten. Ein Konkavgitter von 4 m Radius lieferte in der dritten Ordnung das gleiche Spektrum in 10 Minuten. Ähnliche Expositionszeiten ergaben sich für Röhren mit Wasserstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd usw. Die genannten Zahlen haben selbstverständlich keinen absoluten Wert, da sie von zu vielen wechselnden Bedingungen abhängen, genügen jedoch, um einen Vergleich mit gewöhnlichen Spektralröhren zu ermöglichen, die, mit einem Induktorium von 40 cm Schlagweite und einem Primärstrom von etwa 8 Ampère betrieben, stundenlange Expositionszeit erforderten.

Die Füllung und Reinigung der Röhren unterscheidet sich nicht von dem gewöhnlich bei Spektralröhren angewendeten Verfahren. Ich verweise besonders auf die Abhandlung von Paschen[9]) und mache nur einige Bemerkungen. An störenden Verunreinigungen der Röhren habe ich besonders Wasserstoff, Wasserdampf, Quecksilber sowie Kohlenstoff und seine Verbindungen bemerkt. Die Linien des Quecksilbers sind, zumal bei photometrischen Messungen, sehr störend. Sie rühren zum Teil von dem aus der Pumpe stammenden Quecksilberdampf her, werden jedoch nur stark, wenn die Dichtungen der Elektroden nicht sorgfältig hergestellt sind. Beim Einsetzen der Elektroden und dem Aufgießen des Quecksilbers ist peinlich darauf zu achten, daß keine Spur des Metalles in die Röhre eindringt. Nur dann läßt sich der Quecksilberdampf der Röhre durch häufiges Erhitzen, Ausspülen und starkes Evakuieren, eventuell mit Hilfe flüssiger Luft und Kohle unschädlich machen.

Der Wasserstoff stammt aus den Elektroden, die längere Zeit erhebliche Mengen des Gases abgeben. Man erhält alsdann, trotz sorgfältigsten Trocknens, meist gleichzeitig das Spektrum des Wasserdampfes, wohl infolge einer Wasserabgabe der Oxydkathode

und teilweiser Reduktion der Oxyde durch den Wasserstoff. Nach einiger Zeit läßt jedoch die Wasserstoffproduktion nach, und mit ihr verschwindet auch das Wasserdampfspektrum. Eine Bestätigung dieser Erklärung des Auftretens der Wasserdampfbanden ergibt sich auch, wenn man die Röhren mit möglichst sorgfältig hergestelltem und getrocknetem Wasserstoff füllt. Man erhält alsdann neben den Linien des Serienspektrums und dem zweiten Wasserstoffspektrum (Viellinienspektrum) zugleich Linien der stärksten Wasserdampfbande bei 3064. Das Auftreten von Linien des Wasserstoffs kann ferner dadurch herbeigeführt werden, daß man die Röhre mit einer Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffflamme stark erhitzt. Es diffundieren alsdann Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff ins Innere der Röhre.

Die Spektra des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen rühren zum Teil von Verunreinigungen der Röhren selbst, zum größeren Teil von dem Kohlenstoff der Stahlelektroden her. Bei Stickstofffüllung erhält man daher zunächst das Cyanspektrum, ferner das Kohlenstoffbandenspektrum (Swanspektrum) in mehr oder minder vollständiger Entwickelung, außerdem die Linien des Kohlenstoffs selbst als Verunreinigung. Ist Stickstoff ausgeschlossen, so findet man neben den genannten Spektren vielfach noch die dritte Deslandersche Gruppe der sogenannten Kohlenoxydbanden als Verunreinigung. Alle diese Verunreinigungen sind anfangs störend, verschwinden jedoch bei längerem Stromdurchgang, häufigem Evakuieren, Ausspülen mit Sauerstoff und Ausspülen mit dem Füllgase, so daß man sehr reine Röhren erhalten kann.

Die genaue Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der beschriebenen Röhren stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Messungen des Potentialgefälles an der Anode und Kathode sowie des Gradienten in der positiven Säule sind bei den von mir benutzten Stromdichten bisher nicht ausgeführt worden und schwierig, da sich Sonden schlecht einführen lassen und abschmelzen. Wenn man die bei den stärksten bisher benutzten Strömen ausgeführten Messungen extrapoliert, so findet man einen Anodenfall von etwa 20—25 Volt unter der Annahme, daß sich auch in dem fraglichen Bereich der Anodenfall nur langsam mit der Stromdichte ändert und die Änderungen mit dem Druck usw. vernachlässigt werden können. Der Kathodenfall kann nach dem an glühenden Oxydkathoden ausgeführten Messungen abgeschätzt werden und ist jedenfalls sehr klein. Man erhält so Näherungswerte für den Potentialgradienten, die zugleich eine Abschätzung des Energieverbrauches pro Volumeneinheit

ermöglichen. Die so erhaltenen Werte stimmen für ungeschichtete Entladungen angenähert mit denjenigen überein, die aus den bisherigen Messungen über die Abhängigkeit des Gradienten in der positiven Säule von Rohrweite, Druck und Stromstärke gefolgert werden können. Nähere Einzelheiten über diese Messungen siehe weiter unten.

Je nach Stromstärke und Druck erhält man geschichtete oder ungeschichtete Entladungen. Auf der Tafel, Figur 7 und 8, sind einige photographische Aufnahmen der leuchtenden positiven Säule wiedergegeben. Man beachte die auf der Anode (rechts) sichtbaren, leuchtenden Punkte, deren Anzahl ebenfalls von Druck und Stromstärke abhängig ist.[11])

Die Entladung steht ihrem allgemeinen Charakter nach in der Mitte zwischen einer Glimmentladung und einem Bogen und gleicht in mancher Beziehung dem Bogen unter vermindertem Druck, den Hagenbach beschrieben hat und in den sie sich durch Steigerung der Stromstärke kontinuierlich überführen läßt.

Ich habe die Röhren der beschriebenen Art zu verschiedenen Zwecken mit Nutzen verwenden können.

Bei der Benutzung als Lichtquelle zur Photographie von Gasspektren zeigte sich, daß besonders Bandenspektra großer Intensität geliefert wurden. Gemeinsam mit Herrn Prof. Konen habe ich eine große Anzahl von Spektren mit Rowlandschen Konkavgittern aufgenommen, über die in einer späteren Arbeit berichtet werden soll. Ich lege auf der Tafel einige Proben bei, auf die ich noch näher eingehen werde.

An dieser Stelle sollen Messungen und Versuche über den Zusammenhang von Absorption und Emission mit Druck, Stromstärke und Energieverbrauch mitgeteilt werden, ferner soll über die Verwendung der Röhren zu Versuchen, über die Verteilung der Emission, über die Entladungsbahn u. a. m. berichtet werden.

2. Elektrizitätsquelle und elektrische Messungen.

Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 420 Elementen, die in Serie maximal 1,2 Ampère, für kurze Zeit 1,5 Ampère lieferte und aus den Mitteln der Hittorfstiftung beschafft worden ist. Die Batterie ist sehr sorgfältig aufgestellt und durch Paraffin und dicke Glasplatten isoliert. Die Säure ist in der üblichen Weise mit Paraffinöl übergossen; ferner sind die zur Batterie führenden

Leitungen auf Paraffinklötzen montiert. Bei verhältnismäßig sehr geringen Anschaffungskosten hat diese Batterie sich seit mehreren Jahren aufs beste bewährt und ohne jede Störung gearbeitet. Ich habe sie teils als Ganzes, teils mit der Netzspannung von 440 Volt in Serie, teils in parallel geschalteten Gruppen von Elementen benutzt. Als Widerstände dienten teils 110 Voltlampen, welche durch entsprechende Schaltvorrichtungen parallel und hintereinander geschaltet werden konnten, ferner zwei Schieberrheostaten von je 1000 Ohm und Widerstandsbänder der Firma Schniewindt in Neuenrade; diese letzteren Widerstände haben neben großer Billigkeit den Vorzug bequemer Montage, geringer Selbstinduktion und hoher Tragfähigkeit. Die Stromstärke wurde mit einem Universalgalvanometer von Siemens & Halske gemessen; es gestattete Stromstärken bis 1500 Milliampère abzulesen. Die Messung der Klemmspannung geschah mit einem geeichten Elektroskop, da die Zündung der Röhren bei nicht stromfreien Meßinstrumenten Schwierigkeiten bereitete.

3. Photometer.

Die Intensitätsmessungen wurden in Ermangelung eines besseren Instrumentes mit einem Kruessschen Universalapparat mit symmetrischen Doppelspalt nach Vierordt ausgeführt. Das Photometer zeigte hinreichende Dispersion und hatte vor allem eine große Lichtstärke. Dem gegenüber steht der Nachteil der subjektiven Einstellung, und es ist nicht zu leugnen, daß die Vierordtsche Methode manches Fehlerhafte an sich hat. Es zeigte sich jedoch im Laufe der Untersuchungen, daß die Meßfehler 5 % nicht überschritten. Vor der oberen Spalthälfte des Photometers war ein total reflektierendes Prisma von 90° angebracht, auf welches das Licht der Röhre durch eine Linse als scharfes Bild des Kapillarendes entworfen wurde. Auf die untere Spalthälfte fiel das Licht der Vergleichslampe, einer Osramlampe von 10 Volt Spannung und 10 Kerzen. Sie war in ein Gehäuse eingebaut, dessen nach dem Photometer zugekehrte Seite eine Milchglasscheibe bildete und stand in einer Entfernung von 10 cm vor dem Spalte. Die Lampe brannte sehr konstant, ihre Stromstärke wurde mit einem empfindlichen Ampèremeter kontrolliert. Außerdem wurde die Intensität der Lampe häufig mit der Intensität der Hefnerkerze verglichen. Der obere Spalt des Photometers, auf den das Licht der Röhre fiel, wurde konstant auf einer bestimmten Breite gehalten. Der untere

Spalt wurde dann bei den Messungen auf die entsprechende Helligkeit des oberen eingestellt. Da es, wie Dietrich[12]) gezeigt hat, nicht zulässig ist, bei vergleichenden Messungen mit dem Vierordtschen Doppelspalt den Vergleichsspalt weiter zu machen als den anderen, so mußte bei höheren Stromstärken, wenn die Intensität der Röhre diejenige der Lampe überwog, vor den oberen Spalt ein Rauchglas gesetzt werden, dessen Absorptionskoeffizient vorher mit dem Photometer bestimmt worden war. Es zeigte sich übrigens, daß das gesamte Spektrum gleichmäßig geschwächt wurde, wie dies auch Kruess[13]) gefunden hat. Der Schwächungskoeffizient war im vorliegenden Falle = 0,72. Zur Messung der Intensität der grünen und blauen Banden und Linien erwies sich die Temperatur der Osramlampe zu niedrig, es wurde daher zu diesen Messungen eine Nernstlampe als Vergleichslichtquelle benutzt.

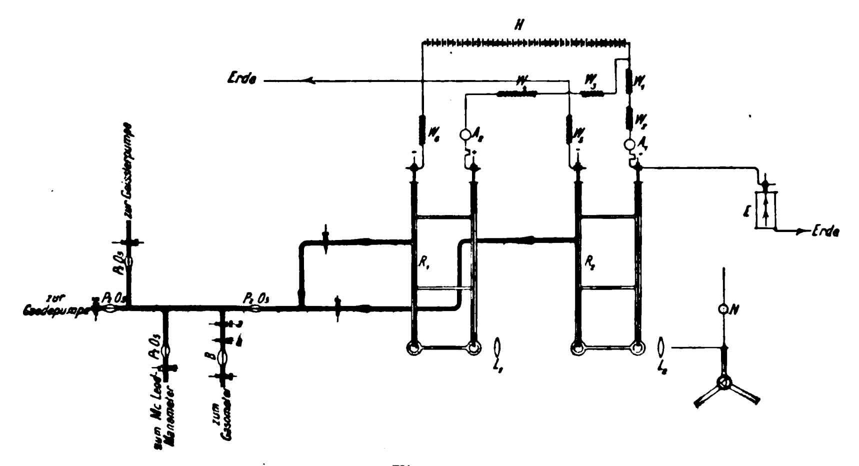
Kapitel 3.

Versuchsanordnung.

Ein schematisches Bild der Zusammensetzung der Apparate ist aus der Zeichnung, Figur 5, ersichtlich. Die Entladungsröhren R_1 und R_2 sind durch Schliffe mit dem Pumpensystem verbunden und können einzeln durch Hähne abgesperrt werden. Behälter B dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases, das in beliebigen Mengen durch die beiden Hähne a und b eingelassen werden kann. Die Widerstände W_1 bis W_6 waren teils in den positiven, teils in den negativen Zweig der Hochspannungsbatterie H geschaltet. Zwischen den beiden Röhren befand sich eine Linse L_1, die das Licht von R_1 parallel machte, während die Linse L_2 ein deutliches Bild auf den oberen Spalt des Photometers entwarf. A_1 und A_2 sind die beiden Ampèremeter, E ist das zur Messung der Klemmspannung dienende Elektroskop. Die Röhren wurden evakuiert mit einer Gaedeschen Quecksilberluftpumpe,[14]) ferner war eine Geißlerpumpe angeschlossen, um geringe Druckunterschiede regulieren zu können. Durch wiederholtes Evakuieren, Einlassen von trockener Luft oder des zu untersuchenden Gases und Hindurchschicken starker Ströme wurden die Röhren von Verunreinigungen möglichst frei. Das Ablesen hoher Drucke geschah mit einer an der Geißlerpumpe angebrachten Barometerprobe. Drucke bis 4,7 mm wurden mit dem McLeod-Manometer gemessen.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung, das Reinigen und Trocknen der Gase verwandt.

Der Stickstoff wurde hergestellt aus konzentrierter Ammoniumnitritlösung mit Zusatz von etwas Kaliumbichromat und konzentrierter Kaliumnitritlösung im Gasentwicklungskolben mit Tropftrichter. Man erhält so nach Lord Rayleigh ein von Stickoxyden freies Gas. Durch gelindes Erwärmen auf dem Sandbade entwickelte sich der Stickstoff in langsamem Strome; er wurde in einem Glasgasometer aufgefangen. Bevor er in den Behälter *B* (Figur 5) gelangte, wurde er mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd



Figur 5.

getrocknet und dann durch eine glühende Kupferspirale von dem etwa beigemengten Sauerstoff befreit.

Der Wasserstoff wurde teils aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner Schwefelsäure im Kippschen Apparat gewonnen, teils wurde er elektrolytisch aus einer ungefähr sechsfach normalen Natronlauge hergestellt. Er passierte eine Waschflasche mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, dann konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd.

Sauerstoff wurde ebenfalls elektrolytisch aus Natronlauge gewonnen, es brauchten zu diesem Zwecke ja nur die Pole des Entwicklungsapparates vertauscht zu werden. Größere Mengen — zum Ausspülen der Röhren — wurden durch Erhitzen von Kaliumchlorat und Braunstein in einer schwer schmelzbaren Retorte hergestellt.

Das Kohlenoxyd wurde gewonnen durch Erhitzen von reiner

konzentrierter Schwefelsäure, in die langsam Ameisensäure eintropfte. Es wurde in einem Glasgasometer aufgefangen. Bevor das Gas in die Röhren gelangte, wurde es über festes Kaliumhydroxyd geleitet und mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Ferner wurden einige Versuche mit Kohlendioxyd gemacht, das aus den käuflichen Bomben entnommen wurde.

Kapitel 4.

Messungen.

Ehe ich zu den eigentlichen Messungen übergehe, seien einige Bemerkungen über die untersuchten Spektra vorausgeschickt, da die meisten Lehrbücher und Atlanten über die hier in Frage kommenden Punkte nur unvollkommen Auskunft geben.

Figur 9 der Tafel zeigt zunächst das Aussehen der im Rot und Gelb gelegenen Stickstoffbanden, wie sie sich in dem von mir benutzten Vierordtschen Photometer darbieten. Da bekanntlich Aufnahmen mit den kurzbrennweitigen Objektiven der Fernrohre der Spektralapparate zu kleine Bilder liefern, um etwas erkennen zu lassen, so habe ich mich nach dem Vorgang von Lehmann sowie Zenneck und Wien eines Teleobjektives bedient, das ich aus zwei Brillengläsern von + 1,5 bzw. — 1 Dioptrien improvisierte. Die fraglichen Banden erscheinen als eben in Linien aufgelöste ziemlich gleichmäßig helle Streifen, deren Kanten nach dem Rot hin gelegen sind und deren Intensität periodisch zu- und abnimmt. Ein Minimum der Intensität trennt die beiden Hauptteile. Weiter nach rechts sieht man die im Grün gelegenen Banden, die aus kompliziert gebauten hin- und hergehenden Banden bestehen, in ihnen die grüne Quecksilberlinie, weiter rechts folgen blaue Banden. Die Aufnahme ist auf einer panchrometischen Platte von Wratton und Wainwright mit einer Expositionszeit von 3 Min. gemacht. Man sieht, daß bei der Auflösung der Photographie, die etwa der okular erkennbaren Auflösung entspricht, bei passender Wahl der Breite des Kollimator- und Okularspaltes Streifen von praktisch gleichförmiger Helligkeit aus jeder Bande herausgeschnitten werden können.

Daß dieser Eindruck jedoch nur ein subjektiver ist und auf geringer auflösender Kraft beruht, erkennt man aus der nächsten Photographie (Figur 11), die eine viermalige Vergrößerung nach

einer Aufnahme auf den gleichen Platten mit einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von ca. 1,8 m Radius darstellt. Trotz der geringen linearen Dispersion sind die Banden nahezu vollständig in Linien aufgelöst. Es zeigt die auch bei anderen Bandenspektren, wie z. B. dem Emissionsbandenspektrum des Schwefels oder dem Absorptionsbandenspektrum des Jods beobachtete Erscheinung, daß bei vollständiger Auflösung der Bandencharakter des Spektrums nicht mehr zu erkennen ist. Dasselbe erscheint als eine Anhäufung zahlloser Linien. Die starke Linie bei 6563 ist die rote Wasserstofflinie, der ungefähre Ort der Bandenkanten ist durch die angesetzten Wellenlängen gekennzeichnet. Die benutzte Kollimatorspaltbreite betrug in der Gegend der roten Wasserstofflinie ungefähr 15, ausgedrückt in Ångströmeinheiten. Die beiden Pfeile am Rande der Figur deuten dies an. Es leuchtet daher ein, daß bei photometrischen Messungen ein Integraleffekt beobachtet wird, der seinem Wesen nach identisch ist mit den von Kayser (Astronom. Nachrichten 135, 1—10 [1894]) diskutierten, von der benutzten Spaltbreite abhängenden Verschiebungserscheinung. Wenn die Intensitäten der einzelnen Linien bekannt wären, so ließe sich die tatsächliche beobachtete Intensität berechnen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man kann nur sagen, daß bei unveränderter relativer Intensität der einzelnen Linien die Integralintensität der Intensität jeder einzelnen Linie proportional sein muß.

Ein wesentlich anderes Aussehen zeigen die im Blau gelegenen Stickstoffbanden, die schon dadurch ihre Verschiedenheit von den eben besprochenen Banden an den Tag legen. Figur 12 gibt eine Aufnahme der Bande bei 3999 mit Hilfe eines Rowlandschen Gitters von 4 m Radius in dritter Ordnung und vierfacher Vergrößerung. Trotz der starken Auflösung bleibt hier der Bandencharakter des Spektrums deutlich erkennbar. Von der Kante jeder Bande gehen mehrere Serien von Linien aus, die im weiteren Verlaufe scheinbare Triplets bilden. Auf die Einzelheiten des in neuerer Zeit mehrfach untersuchten Baues der Banden einzugehen hat hier keinen Zweck. Es genügt, hervorzuheben, daß auch hier der gleiche Effekt zu beobachten ist, wie früher. Am Rande ist wieder die in Angströmeinheiten gemessene Breite des Kollimatorspaltes angezeichnet. Man sieht, daß mit der Entfernung des Spaltes von der Bandenkante sich die Intensität im Okularspalte schnell ändern muß. Um vergleichbare Messungen zu erhalten, muß man sich also eine solche Stellung des Spaltes aussuchen, bei welcher der Okularspalt noch gleichmäßig beleuchtet ist. Außerdem muß man die Stellung beider Spalte unverändert beibehalten. Dabei ist noch die

Voraussetzung zu machen, daß die Intensitatsverteilung innerhalb der einzelnen Linien, aus welchen sich die Bande zusammensetzt, sich nicht mit der Stromstärke und den sonstigen Versuchsbedingungen ändert. Ich komme auf diesen Punkt noch später zurück.

Ein Bild der Stickstoffbanden, wie sie eine gewöhnliche Geißlerröhre im blauen und ultravioletten Teile des Spektrums zeigt, gibt die Figur 10. Sie ist eine Aufnahme mit einem kleinen Konkavgitter von 1 m Radius und enspricht etwa dem Bilde, daß sich dem Auge in dem von mir benutzten Instrumente bot, soweit die Banden sichtbar sind.

Endlich gibt Figur 13 eine Aufnahme mit einem 1,8 m Konkavgitter mit einer meiner Gleichstromröhren in Bruchteilen einer Sekunde mit CO-Füllung der Rohre. Von diesen Banden gilt das gleiche, wie für die blauen Banden des Stickstoffs

An den eben beschriebenen Spektren wurden folgende Messungen vorgenommen: bei Stickstoff die Abhängigkeit der Intensität der positiven Banden von der Stromdichte und vom Drucke, ferner wurde die Intensität einiger blauen Banden gemessen. Bei Wasserstoff wurde die Intensität der Linien H_α, H_β, H_γ, H_δ, bei Kohlenoxyd je eine rote, grüne und blaue Bande und bei Sauerstoff eine rote, grüne und blaue Linie gemessen. Zu gleicher Zeit wurde die Klemmspannung der Röhre bestimmt.

Sehr schwierig gestalten sich die Absorptionsmessungen. Schaltet man zwei Röhren hintereinander, so muß zunächst sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Kapillaren genau axial sind, da im anderen Falle die Intensität der Emissionsröhre so gering ist, daß sie gegen diejenige der Absorptionsröhre fast verschwindet. Durch längeres Ausprobieren und Zwischenschaltung einer geeigneten Linse erreicht man es, daß die Intensitäten beider Röhren ungefähr gleich sind. Statt der Emissionsröhre wurde zeitweise eine Nernstlampe verwandt, und es sei an dieser Stelle bereits bemerkt, daß ich gerade mit dieser Anordnung die günstigsten Resultate erzielte, abgesehen davon, daß die Messungen bei weitem einfacher sind als mit zwei hintereinander geschalteten Röhren. Man kommt dann mit zwei Messungen aus, da nur die Intensität der Absorptionsröhre und diejenige der beiden Lichtquellen zusammen bestimmt zu werden braucht, nachdem die Helligkeit der Nernstlampe durch eine Reihe von Messungen bekannt ist.

Die Absorptionsmessungen mit zwei Röhren geschahen in folgender Weise: Zuerst wurde die Gesamtintensität bestimmt, darauf die Emissionsröhre abgeblendet und die Intensitat der Absorptionsröhre allein gemessen. Endlich wurde diese ausgeschaltet, die

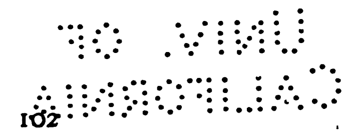
Stromstärke reguliert und die Intensität der Emissionsröhre bestimmt. Bezeichnet man dann die Intensität der Emissionsröhre mit J_1, diejenige der Absorptionsröhre mit J_2 und endlich die Intensität beider Röhren zusammen mit J_3, so erhält man für das Absorptionsvermögen in dem untersuchten Wellenlängengebiet:

$$a = \frac{J_1 + J_2 = J_3}{J_1}.$$

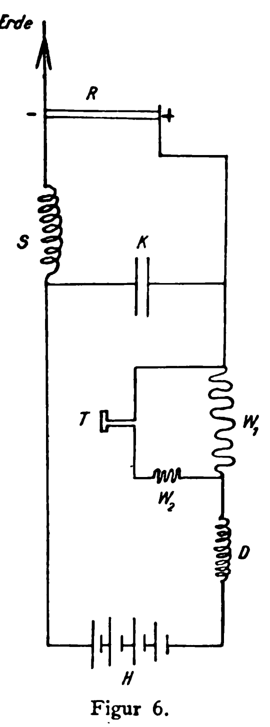
Über die Resultate dieser Messungen siehe weiter unten.

Außer den Messungen wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, die Aufschluß geben sollten, wie weit eine etwaige Absorption mit den vorhandenen Hilfsmitteln zu beobachten war. Die Versuche wurden hauptsächlich mit Wasserstoff vorgenommen, da man an diesem Gase häufig Selbstumkehr beobachtet hat.[15]) Die Entladungen zweier hintereinander geschalteten Röhren wurden im Photometer mit einem Prisma von großer Dispersion resp. kleinem Gitter beobachtet: Eine Umkehr war nicht zu bemerken. Der Druck wurde bei den Versuchen von 0,1 bis 25 mm variiert, die Stromdichte bis ungefähr 13 Amp./qcm gesteigert. Auch wenn die Emissionsröhre durch eine Nernstlampe oder Bogenlampe ersetzt wurde, war keine Umkehrerscheinung zu beobachten. Dagegen habe ich eine Selbstumkehr der Wasserstofflinien häufig an den Gitterphotographien bemerkt.

Auch ein anderer Versuch ergab keine direkten Resultate. Die Kathodenkugel der anfangs benutzten Glasröhre (Figur 2) wurde allein als Entladungsröhre verwandt, die Kapillare war zugeschmolzen. Als Elektroden dienten die beiden Kupferstäbe, zwischen denen früher das Glühblech eingeklemmt wurde. Als Anode wurde ein Stahlzylinder von 2 cm Länge und 2 mm lichter Weite aufgeschraubt, als Kathode ein Stückchen Platinblech in den anderen Kupferstab eingeklemmt. Das Blech war, wie bei der Quarzröhre, mit Calcium + Baryumnitrat überzogen. Als Stromquelle dienten 440 resp. 220 Volt. Die Entfernung der Elektroden betrug 2 cm. Es wurden einige Versuche mit Wasserstoff gemacht. Es zeigte sich beim Durchgange des Stromes das Serienspektrum und das Vielinienspektrum, letzteres relativ stark; die Kathode glühte stark, die Anode war mit vielen leuchtenden Punkten bedeckt. In der Mitte befand sich ein völlig dunkler Raum. Die Entladungen blieben bis zu Drucken von 10 cm; die Kugel fluoreszierte intensiv grün. Evakuiert man während der Entladung, so dehnt sich bei niedrigen Drucken das Kathodenlicht immer mehr aus; die Punkte auf der Anode werden weniger, verdicken sich und fließen zuletzt zu einem Wulst zusammen. Die Kathodenstrahlen werden so in-



tensiv, daß der Wulst auf der Anode gleichsam fortgeblasen wird. Bei 0,01 mm setzt Glimmlicht ein und die Entladungen erlöschen. Bei hohen Stromstärken, etwa 5 Ampère, zerstäubt die Stahlanode unter lebhaftem Funkensprühen und es zeigt sich das Eisenspektrum in äußerst scharfen Linien.



Figur 6.

Zur Beobachtung einer ev. Absorption wurden die Entladungen in den Brennpunkt eines Hohlspiegels gebracht: Keine Absorptionserscheinung bemerkbar. Dann wurde die Kugel versilbert und durch eine feine Öffnung beobachtet. Auch hier ist keine Umkehrerscheinung zu sehen, die Linien erscheinen im Gegenteil sehr scharf.

Zur Kontrolle wurde ein Versuch mit Natrium gemacht. In die hohle Anode wurde eine Natriumverbindung gebracht — ich benutzte Natriumbromid — und die Entladung eingeleitet. Es zeigte sich die intensive gelbe Linie nebst einer Anzahl von Serien, außerdem die Bromlinien. Eine Umkehr habe ich jedoch nicht beobachtet. Das negative Resultat aller dieser Versuche glaube ich auf das geringe Auflösungsvermögen der mir zur Verfügung stehenden Instrumente zurückführen zukönnen, da in Wirklichkeit, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht, eine ganz bedeutende Absorption vorhanden ist.

Endlich erwähne ich noch einige Versuche, die ich mit der Quarzröhre angestellt habe. Betrachtung der Entladung im rotierenden Spiegel ergaben, innerhalb der Genauigkeit der Methode, daß sie kontinuierlich war. Ein im Nebenschluß befindliches selbsttönendes Telephon blieb ruhig. Eine Kapazität von neun Leidener Flaschen, welche der Röhre parallel geschaltet war, hatte keinen Einfluß auf die Entladung.

Um die Wirkung eines Schwingungssystems auf die Strombahn zu prüfen, wurde die Versuchsanordnung des tönenden Bogens getroffen (siehe Figur 6). Der Entladungsröhre R parallel war eine kräftige Selbstinduktionsspule und eine Kapazität geschaltet. In den Nebenschluß war ein selbsttönendes Telephon gelegt mit einem Vorschaltwiderstand von 50000 Ohm. Als Drosselspule war in den positiven Zweig ein kleiner Elektromagnet von **Hartmann** und **Braun** eingeschaltet. Bei einer Kapazität von $^1/_{10}$ Mikrofarad tönte

das Telephon deutlich. Bei 1 Mikrofarad (Kondensatoren von Mix und Genest, je 2 Mikrofarad) war ein lautes Tönen vernehmbar, die Farbe des leuchtenden Stickstoffs schlug von orange in blau um. Eine Umwandlung in das Linienspektrum wurde in keinem Falle beobachtet, es war nur eine Intensitätszunahme der blauen Banden zu bemerken. (Fortsetzung folgt in Heft 4.)

Kleine Mitteilungen.

Antwort an Herrn K. Schaum; von **W. H. Idzerda.**

Der Ritter-Effekt.

Die Tatsache, daß bei der Vorbestrahlung durch eine spektrale Zone das Becquerelsche Phänomen im weiteren Sinne nicht oder kaum nachweisbar bei Silberhaloidkörnern von einem bestimmten Reifungsgrad auftritt und deshalb die Bedingung zur regressiven Reaktion durch nachherige Bestrahlung mit Licht anderer Wellenlänge fehlt, habe ich vermutet[1]) und wurde durch die Versuche Lüppo-Cramers bestätigt.[2]) Die „action excitatrice" weniger ausgedehnter Zonen von ganz kurzen Wellenlängen, durch welche das Becquerelsche Phänomen im weiteren Sinne und deshalb durch Nachbelichtung auch der Ritter-Effekt auftreten kann (Lüppo-Cramer,[3]) K. Schaum,[4]) ist von mir nicht angezweifelt worden.[5])

Die Solarisation.

Daß Licht engbegrenzter Zonen (J. Waterhouse, K. Schaum[6]) anscheinend schwierig die Solarisationsphänomene gibt, während bei ausgedehnten Zonen diese scheinbar leichter auftreten, gab mir Anlaß zur Aufstellung der Hypothese, daß die solarisierende Wirkung von Licht einer einzigen Wellenlänge wahrscheinlich nur der inneren Wanderung des Halogens nach der Oberfläche hin zu verdanken sei,[7]) während bei der Solarisation durch Bestrahlung mit Licht mehrerer Wellenlängen (Zone) das nicht aus dem Attraktionskreis gekommene, an der Oberfläche des Korns befindliche Halogen zu gleicher Zeit auch zur Regression mitwirken kann. Ich bemerkte, daß zur Entscheidung dieser Frage noch wenig Versuchsmaterial vorliegt, denn die gewöhnlichen Spektrumaufnahmen sind nicht immer einwandsfrei, da die meisten Linien nicht einfach zusammengesetzt sind (A. A. Michelson, A. Korn, K. Stoeckl, O. Lummer, E. Gehrke[8]) u. a., Zeemann-Phänomen usw.)

---

[1]) Phot. Korr. 1909. 200. [2]) Phot. Wochenbl. 1909. 169. [3]) Phot. Korr. 1909. 342. [4]) Phot. Ind. 1909. 946; Phot. Korr. 1909. 474. [5]) Phot. Korr. 1909. 373. Der von mir ausgesprochene Satz, welcher als Arbeitshypothese sich zu den Versuchen des Herrn Schaum eignet, wurde im Juni-Heft 1909 der Phot. Korr. publiziert, also einen Monat vor der Eröffnung des Dresdener Kongresses. Die Versuche Lüppo-Cramers sind im Juli-Heft 1909 der Phot. Korr. kurz vor dem Dresdener Kongreß erschienen. Wenn Herr Schaum seine Versuche unabhängig hiervon durchgeführt hat, so kann dieser Autor doch nicht völlig die Priorität für sich beanspruchen. Wenn er seinen Vortrag in extenso veröffentlichen will, kann die Sache richtig gestellt und entschieden werden inwiefern sein „entschiedenster Protest" (diese Zeitschr. **8.** 235. 1910) „raison d'être" hat. [6]) Phot. Korr. 1909. 522. [7]) Phot. Korr. 1909. 522. [8]) Drudes Ann. **8.** 325. 1902.

In meiner Hypothese,[1]) nach der Licht einer Wellenlänge λ die Induktion geben kann zur regressiven oder progressiven Reaktion durch Licht einer Wellenlänge λ' ist zur Deutung des Mechanismus eine Trennung, wenn möglich, erwünscht.

Bis jetzt liegen meines Wissens keine Versuche vor, die das Gegenteil meiner Auffassung beweisen.

Die Elder-Schaumsche Hypothese.

An anderer Stelle habe ich die Unrichtigkeit der auf Grund der chemischen Dynamik von Herrn Schaum gegebenen Deutung einiger Phänomene an Silberhaloiden festgestellt.[2])

Der Bemerkung des Herrn Schaum, daß nur auf dem Boden der chemischen Dynamik eine sachliche Kritik seiner mathematischen Betrachtungen und Schlüsse möglich sei,[3]) kann ich nicht zustimmen. Es genügt bei jeder Theorie überhaupt die Grundlage der These, d. h. hier die Annahme, daß das Silberhaloidkorn ein homogenes System sei,[4]) als unrichtig zu beweisen;[5]) demzufolge sind dann die Resultate unhaltbar und die Theorie hinfällig.

Beim Silberhaloidkorn haben wir es mit mehreren komplizierten heterogenen Systemen zu tun, die nur vom kolloid-chemischen Standpunkt aus (Lüppo-Cramer, R. Lorenz) betrachtet werden können und deren photochemisches Verhalten durch die Konstruktur (Reifungsgrad des Korns) bedingt wird, d. h. ein Silberhaloidkorn als etwas Allgemeines gibt es nicht.

Diesen Reifungsgrad — den bestimmenden Faktor — habe ich in meinem Satz[6]) zum Ausdruck gebracht. Die mathematischen Betrachtungen des Herrn Schaum[7]) berücksichtigen diesen Umstand nicht und können es auch nicht; dieses ist ihr Fehler.

Da also die chemischen — und thermodynamischen Funktionen beim Silberhaloidkorn versagen, ist, meines Erachtens, die Elder-Schaumsche Hypothese als wiederlegt zu betrachten.

s'Gravenhage, Mai 1910.

---

[1]) Die keine Modifikation der Lüppo-Cramerschen Solarisationstheorie ist, wie Herr Schaum meint (diese Zeitschr. 8. 235. 1910), sondern unabhängig hiervon und im Anschluß an meine vorigen Arbeiten (Phot. Korr. 1909. 111—116; 169 bis 174; 241—242; 282—284; 372—373) aufgestellt wurde. [2]) Phot. Korr. 1910. 222—225. [3]) Diese Zeitschr. 8. 236. 1910. [4]) Zeitschr. f. Elektroch. 1908. 485. [5]) Phot. Korr. 1910. 225. [6]) Phot. Korr. 1909. 284. H. Scholl kommt auf Grund seiner schönen Versuche — die mir damals unbekannt waren — auf ein ähnliches Resultat bei violetter Vorbelichtung und nachheriger Bestrahlung mit Licht anderer Farben bei feuchtem Jodsilber. Er sagt u. a.: „Daß je nach den Umständen, d. h. je nach dem „Erregungszustande" der Membran eine und dieselbe Farbe bald empfindlichkeitssteigernd, bald empfindlichkeitsvermindernd wirken kann." (Drudes Ann. 16. 224—228. 1905), was im Prinzip durchaus meiner Annahme entspricht. [7]) Phot. Korr. 1909. 323.

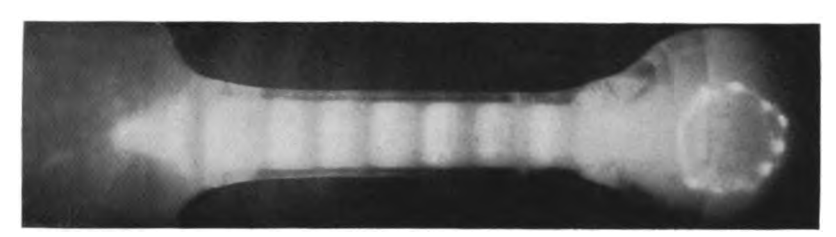
Nachschrift bei der Korrekturlesung. An andrer Stelle (Phot. Korr. 1910. 379) hat Herr Schaum behauptet, daß zwischen fein- und grobkörnigen Schichten bezüglich des photochemischen Mechanismus am einzelnen Korn keine prinzipielle, sondern nur graduelle Unterschiede bestehen; den Beweis des Gegenteils werde ich später bringen. Nur will ich hier bemerken, daß meines Erachtens Herr Schaum die Vorgänge bei der photochemischen Zersetzung der Silberhaloide als zu einfach und leicht deuten und auffassen will. Bei diesen äußerst verwickelten Reaktionen kann a priori ohne Beweis behauptet werden, daß die Einführung der einfachen Begriffe „homogen" und „graduell" unbedingt zu falschen Konsequenzen führen muß!

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

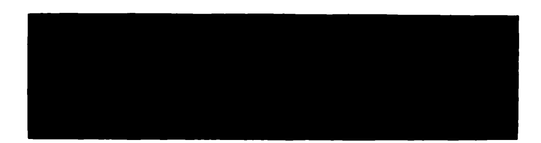




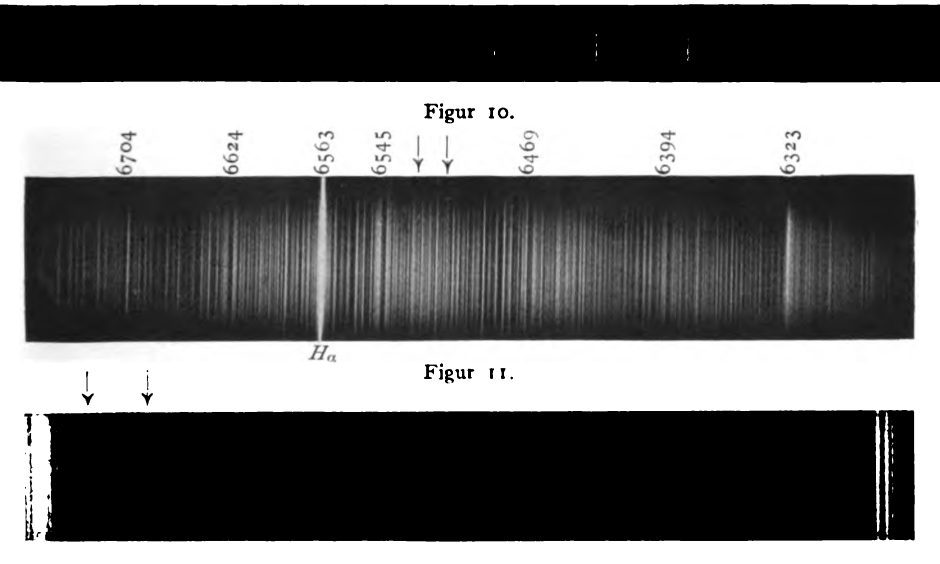
Figur 7.



Figur 8.



Figur 9.



Figur 10.

Figur 11.

Figur 12.



Figur 13.

Wilhelm Jungjohann. *Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.*



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 4.

Über Emission und Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom.

Von

Wilhelm Jungjohann.

Mit 34 Figuren im Text und 1 Tafel.

(Fortsetzung aus Heft 3.)

Kapitel 5.

Resultate der Messungen.

1. Stickstoff.

Ich komme jetzt zu den Ergebnissen der Messungen und führe 1. die Intensitätsmessungen, 2. die Absorptionsmessungen und 3. die Potentialmessungen und die sich daraus ergebenden Energiekurven an. Beim Beginn einer jeden Angabe der Meßresultate für die untersuchten Gase gehe ich noch kurz auf einige experimentelle Beobachtungen ein.

Das Stickstoffspektrum zeigte an Verunreinigungen besonders Kohlenoxyd. Es war jedoch durch Ausspülen mit Sauerstoff und durch hohe Stromstärken leicht zu entfernen. Die Farbe des leuchtenden Stickstoffs war orange, steigerte man die Stromdichte, so ging sie in blau über, um endlich bei ca. 1,5 Ampère, intensiv weiß zu werden. Bei niedrigen Stromdichten waren die Entladungen meist geschichtet, bei hohen Stromdichten dagegen stets ungeschichtet. Bei einer Stromdichte von 20 Amp./qcm wurden die roten Banden verwaschen, die blauen blieben bestehen und waren sehr intensiv.

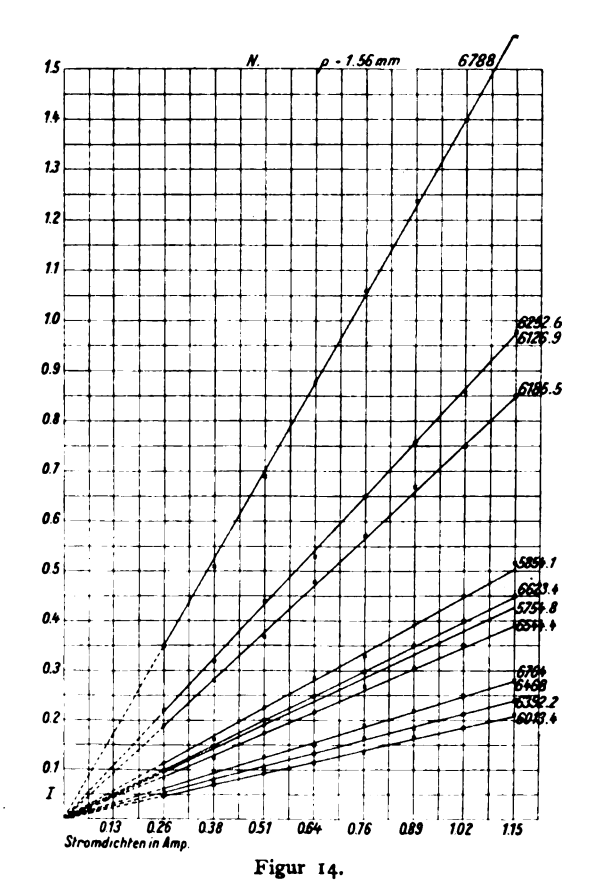
In der Tabelle 1 sind nun zunächst die direkten Messungen im Vergleich zur Glühlampe wiedergegeben. Aus dieser Tabelle, sowie der zugehörigen Kurve, geht hervor, daß die Intensität der einzelnen positiven Banden proportional der Stromdichte wächst. Eine Umrechnung der Werte auf Hefnerkerze, Energien und Korrektion

Intensitäten der pos. N-Banden (bez. auf Nernstlampe).

Tabelle 1.

p = 1,56 mm.

Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900	M. A.
	0,26	0,38	0,51	0,64	0,76	0,9	1,02	1,15	Amp. / cm²
6788	0,35	0,52	0,69	0,88	1,06	1,24	1,40	1,54	
6704	0,61	0,95	1,25	1,5	1,92	2,19	2,51	2,8	
6623,4	1,0	1,51	2,02	2,5	2,99	3,52	4,0	4,5	
6544,4	0,85	1,25	1,75	2,19	2,7	3,07	3,55	3,92	
6468,3	0,60	0,89	1,19	1,5	1,9	2,2	2,52	2,85	
6394,2	0,55	0,82	1,07	1,35	1,65	1,85	2,15	2,4	
6252,6	0,22	0,32	0,44	0,53	0,65	0,76	0,86	0,98	
6185,5	0,19	0,28	0,37	0,48	0,57	0,67	0,75	0,85	
6126,9	0,22	0,32	0,45	0,55	0,66	0,77	0,88	0,99	
6013,4	0,48	0,71	0,94	1,16	1,38	1,65	1,85	2,14	
5854,1	1,15	1,65	2,25	2,87	3,31	3,93	4,5	5,19	
5754,8	0,95	1,45	1,92	2,45	2,88	3,31	3,8	4,27	



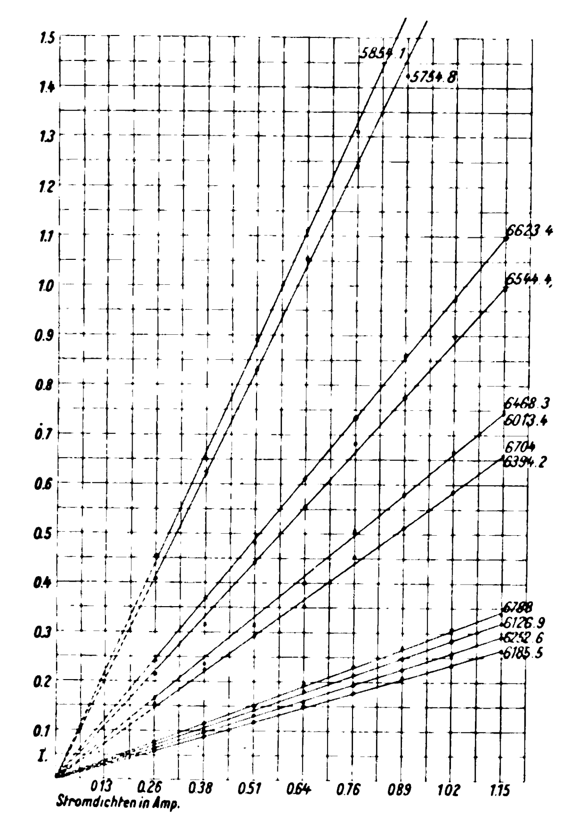
Figur 14.

Intensitäten der pos. N-Banden (bez. auf Hefnerkerze).

Tabelle 2.

p = 1,56 mm.

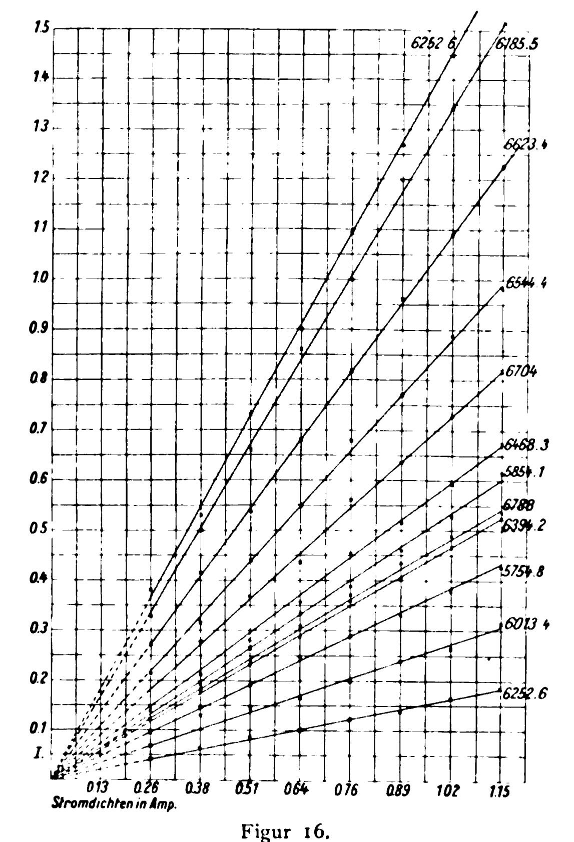
Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	0,26	0,38	0,51	0,64	0,76	0,89	1,02	1,15 Amp./cm²
6788	0,77	1,14	1,51	1,93	2,32	2,71	3,07	3,37
6704	1,53	2,23	2,93	3,52	4,51	5,13	5,87	6,58
6623,4	2,43	3,68	4,82	6,10	7,31	8,59	9,76	10,97
6544,4	2,16	3,17	4,43	5,55	6,84	7,76	8,98	9,93
6468,3	1,65	2,36	3,15	3,98	5,03	5,82	6,67	7,45
6394,2	1,48	2,24	2,92	3,69	4,51	5,05	5,88	6,57
6252,6	0,64	0,97	1,31	1,59	1,94	2,26	2,58	2,91
6185,5	0,58	0,88	1,16	1,51	1,77	2,1	2,35	2,66
6126,9	0,75	1,04	1,44	1,77	2,14	2,48	2,85	3,22
6013,4	1,67	2,5	3,3	4,05	4,85	5,8	6,5	7,68
5854,1	4,55	6,52	8,9	11,11	13,08	15,53	17,79	20,59
5754,8	4,09	6,24	8,28	10,56	12,4	14,27	16,38	18,4



Figur 15.

Tabelle 3.

Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	0,26	0,38	0,51	0,64	0,76	0,89	1,02	1,15 Amp. cm²
6788	1,21	1,83	2,42	3,08	3,71	4,34	4,92	5,4
6704	1,86	2,77	3,65	4,37	5,61	6,38	7,3	8,18
6623,4	2,72	4,12	5,38	6,81	8,17	9,6	10,9	12,23
6544,4	2,14	3,14	4,39	5,50	6,79	7,7	8,91	9,85
6468,3	1,45	2,11	2,82	3,56	4,5	5,21	5,97	6,75
6394,2	1,18	1,79	2,34	2,88	3,6	4,04	4,69	5,25
6252,6	0,41	0,61	0,83	1,0	1,22	1,4	1,63	1,84
6185,5	0,33	0,5	0,66	0,86	1,0	1,2	1,34	1,51
6126,9	0,38	0,53	0,73	0,9	1,09	1,27	1,45	1,64
6013,4	0,68	1,29	1,38	1,66	1,98	2,37	2,66	3,15
5854,1	1,35	1,94	2,65	3,3	3,89	4,62	5,29	6,13
5754,8	0,96	1,46	1,93	2,46	2,89	3,33	3,82	4,3



Figur 16.

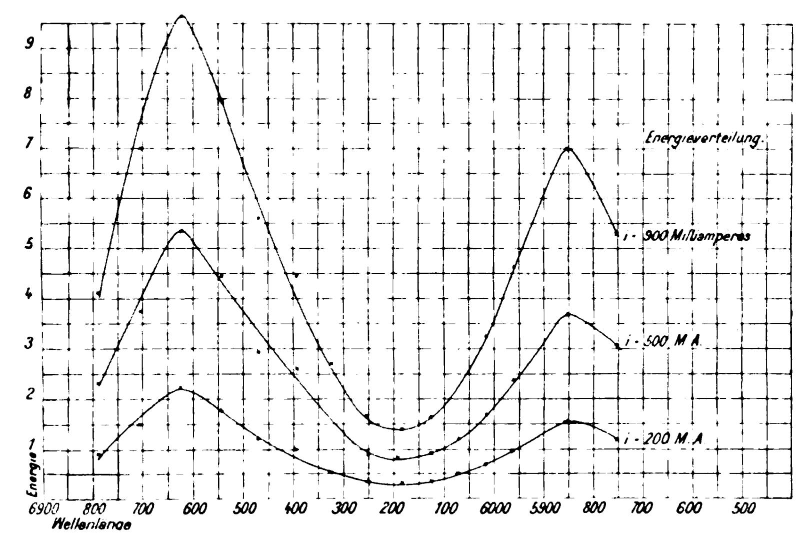
wegen Spaltbreite ändert natürlich an dem Verlaufe der Kurven nichts, es findet nur eine gegenseitige Verschiebung statt, wie aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich ist. Trägt man die Energiekurven

Intensitäten der pos. N-Banden.

Tabelle 4.

$p = 1{,}56$ mm.

Wellenlänge	200	500	900 M. A. $\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
6788	0,35	0,88	1,54
6704	0,651	1,498	2,80
6623,4	0,998	2,5	4,498
6544,4	0,853	2,191	3,921
6468,3	0,625	1,504	2,85
6394	0,554	1,35	2,404
6322,4	0,325	0,801	1,5
6252,6	0,215	0,534	0,975
6185,5	0,185	0,483	0,85
6126,9	0,233	0,55	0,996
6069,4	0,35	0,775	1,471
6013,4	0,475	1,155	2,14
5958,9	0,725	2,2	3,15
5905,6	0,975	2,625	4,1
5854,1	1,15	2,87	5,21
5803,9	1,12	2,73	4,87
5754,8	0,949	2,449	4,271



Figur 17.

für die positiven Banden, die bei konstanter Temperatur $J_{\lambda T}$ als Funktion der Wellenlänge darstellen, auf, so sieht man, daß bei den beiden Maxima eine Verschiebung nach dem kurzwelligen Ende nicht stattfindet, wenn man die bei 200, 500 und 900 Milliampère erhaltenen Kurven untereinander vergleicht. Derselbe Schluß läßt

Tabelle 5.

Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900	M. A.
6788	1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
6704	1	1,55	2,0	2,5	3,1	3,57	4,0	4,5	
6623,4	1	1,5	2,0	2,5	2,99	3,5	4,0	4,5	
6544,4	1	1,47	2,05	2,5	3,1	3,51	4,1	4,52	
6468,3	1	1,49	2,0	2,5	3,1	3,6	4,2	4,52	
6394,2	1	1,5	2,0	2,5	3,1	3,6	4,2	4,52	
6252,6	1	1,45	2,0	2,43	3,0	3,45	3,87	4,45	
6185,5	1	1,5	1,9	2,5	3,0	3,5	4,0	4,49	
6126,9	1	1,46	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	
6013,4	1	1,49	2,0	2,5	2,96	3,46	3,88	4,48	
5854,1	1	1,43	2,0	2,5	2,9	3,42	3,97	4,51	
5754,8	1	1,52	2,0	2,52	3,0	3,5	4,0	4,5	

Tabelle 6.

Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900	M. A.
6788	0,35	0,35	0,345	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
6704	0,6	0,6	0,63	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	
6623,4	1	1	1	1	1	1	1	1	
6544,4	0,85	0,9	0,87	0,89	0,9	0,9	0,9	0,9	
6468,3	0,6	0,6	0,6	0,61	0,63	0,62	0,62	0,6	
6394,2	0,55	0,55	0,54	0,5	0,55	0,5	0,54	0,55	
6252,6	0,22	0,22	0,22	0,21	0,22	0,23	0,22	0,22	
6185,5	0,19	0,19	0,19	0,18	0,19	0,19	0,19	0,19	
6126,9	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23	0,21	0,23	0,22	
6013,4	0,48	0,49	0,47	0,48	0,46	0,46	0,46	0,47	
5854,1	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	
5754,8	0,95	0,95	0,96	0,96	0,96	0,97	0,95	0,95	

sich aus der Tabelle 1 ziehen, wenn man durch die für 200 Milliampères erhaltenen Werte dividiert oder z. B. die Werte für $\lambda = 6623{,}4$ gleich 1 setzt. Wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, erhält man gleiche Verhältnisse der Stromstärken resp. der Banden untereinander. Tabelle 7 läßt die Abhängigkeit der Intensität vom Drucke erkennen für $i = 200$ und $i = 600$ Milliampère Das Maximum der Intensität liegt bei 5 mm, eine Verschiebung findet auch hier nicht statt; die Intensitäten sind auf Nernstlampe bezogen. Gemessen wurde die Bande 6623,4.

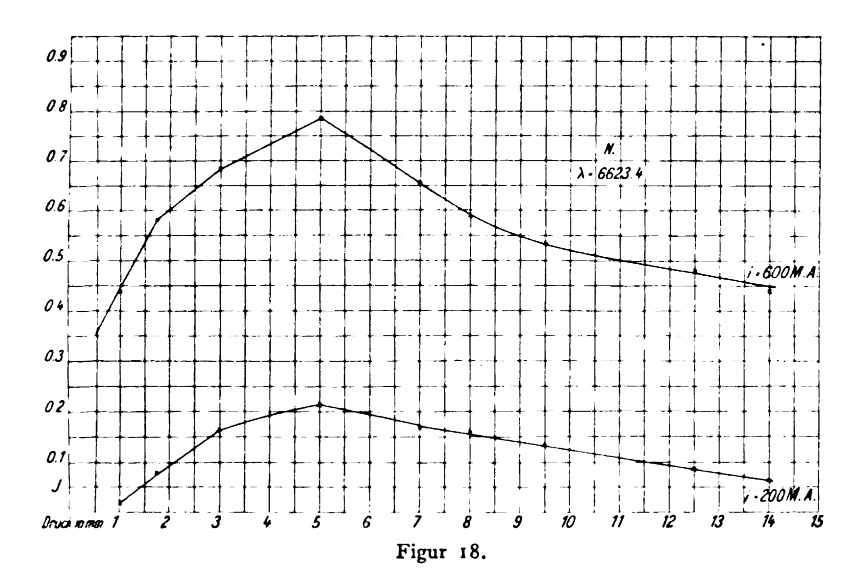
Die Absorptionsmessungen führten zu einem negativen Resultat. Die Gesamthelligkeit beider Röhren war stets innerhalb der Versuchsfehler gleich der Summe der einzelnen Intensitäten.

Die hier angeführten Messungen wurden mit der anfangs beschriebenen Glasröhre (Figur 2), die eine Kapillare von 10 mm Durchmesser hatte, ausgeführt. Die Stromdichte betrug hierbei im

N. Abhängigkeit vom Drucke.
(Intensitäten bez. auf Nernstlampe.)

Tabelle 7.

p (in mm Hg)	200	600 M. A.
	2,83	8,5 $\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
0,5		0,36
1,0	0,02	0,445
1,75	0,08	0,585
3,0	0,165	0,685
5,0	0,215	0,785
7,0	0,17	0,655
8,0	0,16	0,59
9,5	0,13	0,53
12,5	0,085	0,48
14,0	0,065	0,44



Figur 18.

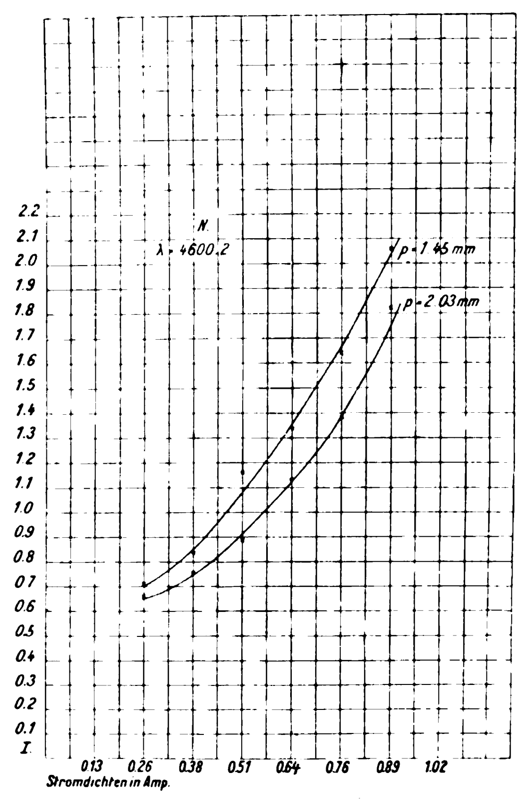
Maximum bei 900 Milliampère 1,15 Amp./qcm, die schon diejenige von Kalähne und Geiger bei weitem übertrifft. Der erstere erreicht 0,002, letzterer 0,15 Amp./qcm im Maximum. Durch Kontrollmessungen mit der Quarzröhre (Kap. = 3 mm) ergab sich, daß die gefundenen Resultate bis zu Stromdichten von 15 Amp./qcm Gültigkeit haben, d. h. die Intensität der positiven roten und gelben Stickstoffbanden ist proportional der Stromdichte.

Von den Intensitätsmessungen an den positiven blauen Stickstoffbanden mögen hier die für = 4600,2 und 4967,6 erhaltenen

N. Intensität der blauen Bande 4600 · 2
(bez. auf Hefnerkerze).

Tabelle 8.

p	200	300	400	500	600	700 M. A.
	0,26	0,38	0,51	0,64	0,76	0,89 $\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
1,45	0,71	0,84	1,16	1,32	1,64	2,06
2,03	0,66	0,75	0,89	1,13	1,38	1,81



Figur 19.

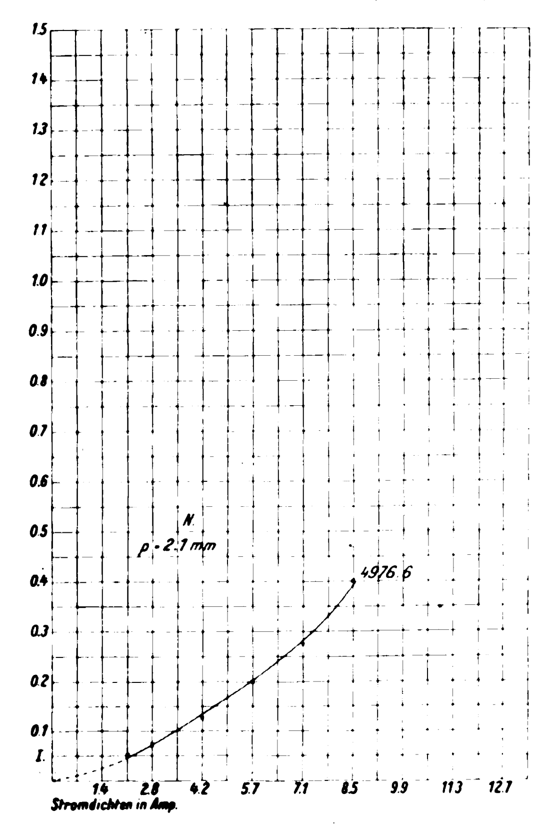
Werte mitgeteilt werden. Man sieht, daß die Intensität dieser Banden schneller als die Stromstärke wächst (siehe Tabelle 8 und zugehörige Kurve). Ähnliche Kurven ergeben die Messungen der andern positiven Banden. Auch die hier angeführten Resultate wurden bis zu Stromdichten von 15 Amp./qcm bestätigt gefunden (siehe Tabelle 8a).

N. Intensität der blauen Bande 4967·6.

Tabelle 8a.

p = 2,1 mm.

150	200	300	400	500	600	M. A.
2,1	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	Amp./cm²
0,05	0,071	0,12	0,2	0,27	0,4	

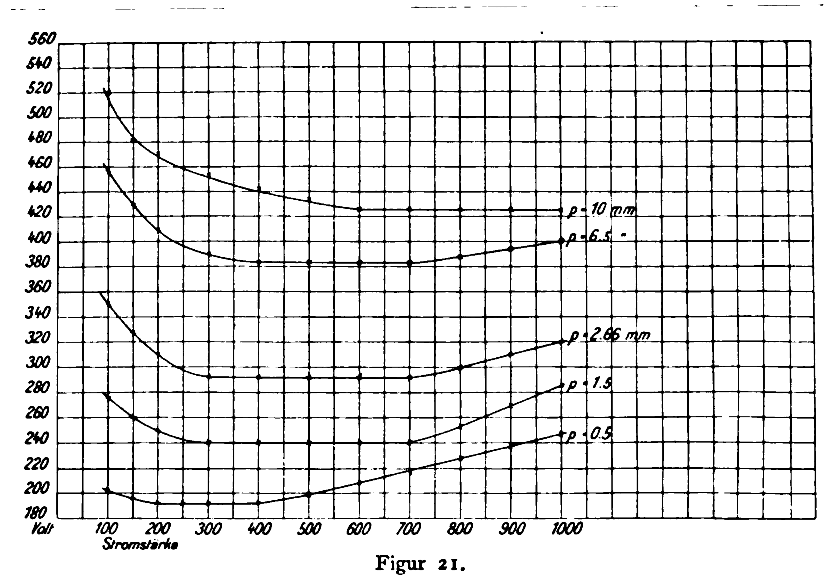


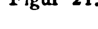
Figur 20.

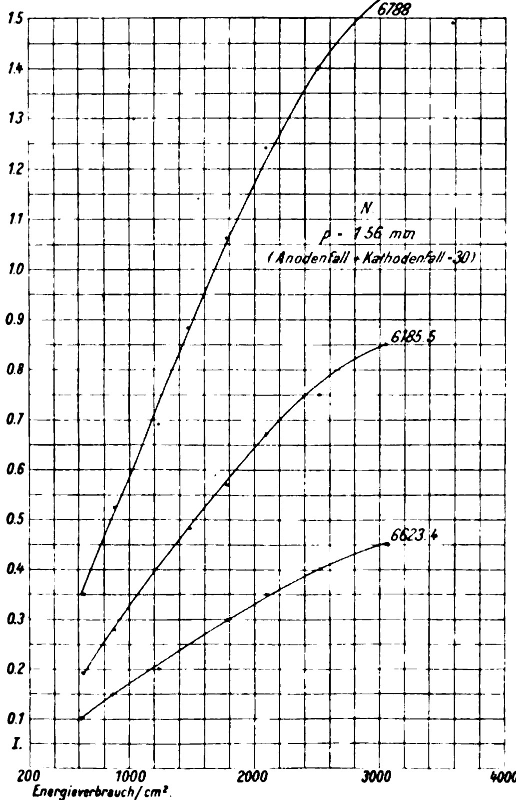
N. Klemmspannung.

Tabelle 9.

p	100	150	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	M. A.
	1,4	2,1	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7	14,0	Amp./cm²
10	520	482	470	453	443	434	427	426	426	426	426	
6,5	458	430	408	390	384	384	384	384	388	394	401	
2,66	350	328	310	292	292	292	292	294	300	310	320	
1,5	276	262	248	240	240	240	240	240	254	270	287	
0,5	202	196	192	192	192	198	207	216	227	238	248	




Figur 21.



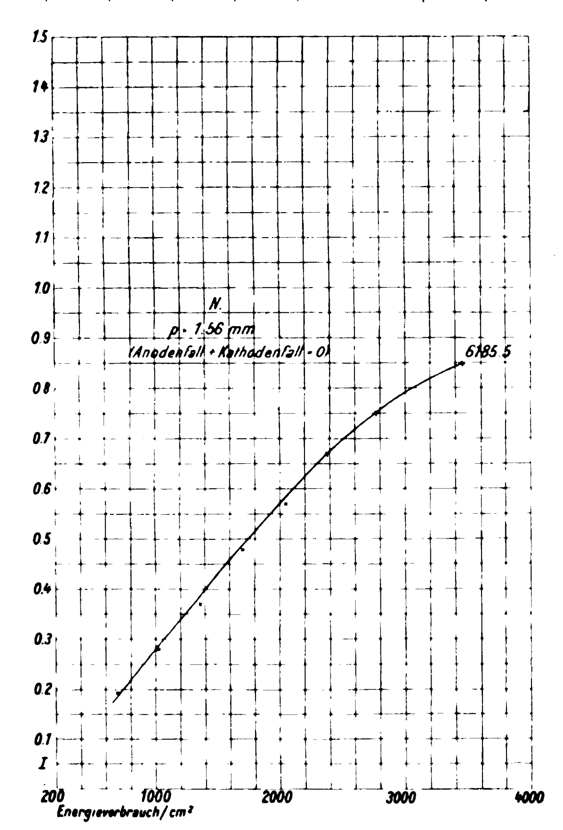
Figur 22.

N. Abhängigkeit der Intensität vom Energieverbrauch.

Tabelle 10.

$p = 1,56$ mm.

Wellen-länge										
	1,4	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7	Amp./cm²
	246	218	210	210	210	210	210	224	240	Klemm-spannung
	348	617	889	1244	1585	1782	2079	2535	3055	Watt/cm²
6788		0,35	0,52	0,69	0,88	1,06	1,24	1,4	1,54	Intensität
6623,4		1,0	1,51	2,02	2,5	2,99	3,52	4,0	4,5	"
6185,5		0,19	0,28	0,37	0,48	0,57	0,67	0,75	0,85	"

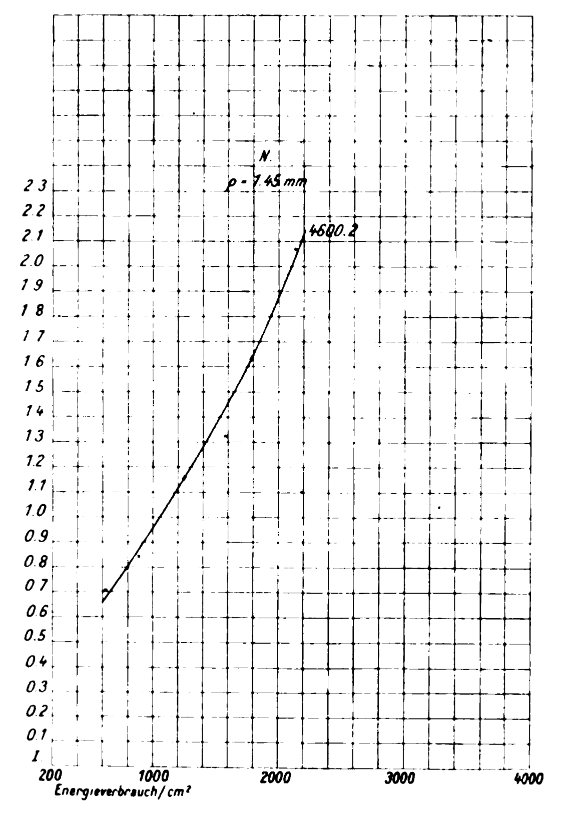


Figur 23.

Die im folgenden angeführten Potentialmessungen wurden sämtlich mit der Quarzröhre, also bei hohen Stromdichten, ausgeführt. Tabelle 9 zeigt die gefundenen Resultate. Trägt man als Abszisse die Stromdichten und als Veränderliche die gefundene Klemm-

spannung auf, so ergibt sich, daß diese mit steigender Stromdichte abnimmt, dann einen konstanten Wert erreicht und zuletzt wieder zunimmt. Je niedriger der Druck ist, desto eher wird der konstante Wert erreicht.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte geben nun nicht den Energieverbrauch in der positiven Säule wieder, es ist der Anodenfall und der Kathodenfall mit einbegriffen. Man kann jedoch, wie



Figur 24.

bereits im Anfange erwähnt wurde, die früheren Messungen insoweit extrapolieren, als man für den Anodenfall im Maximum 30 Volt setzen darf. Rechnet man nun für den Kathodenfall, der sicherlich sehr gering ist, 10 Volt, so hat man von den erhaltenen Werten insgesamt 40 Volt abzuziehen. Diese Werte, mit der zugehörigen Stromdichte multipliziert, ergibt angenähert den Energieverbrauch in der positiven Säule. Trägt man z. B. für $p = 1{,}56$ mm den



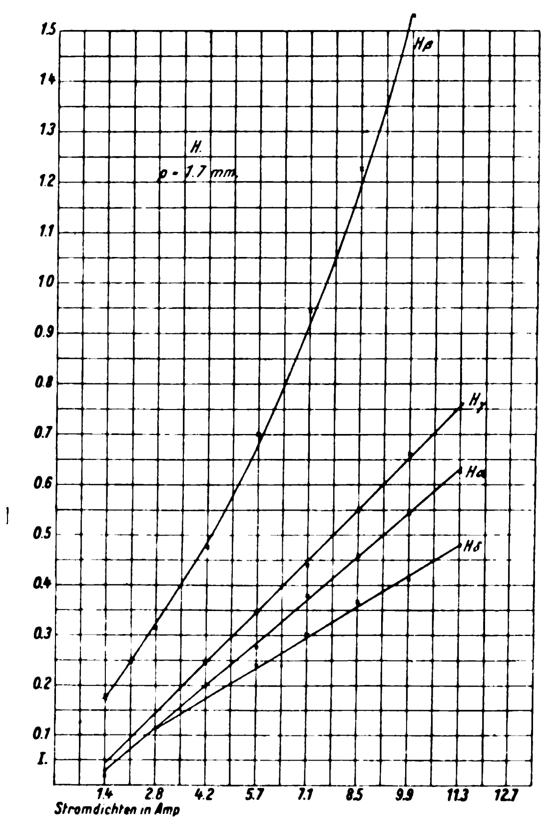
Energieverbrauch/qcm als Abszisse, die Intensitäten als Ordinate auf, so erhält man Kurven, die von den früheren wesentlich verschieden sind: Die Intensität der positiven Banden wächst langsamer als der Wattverbrauch in der positiven Säule. Dies Resultat, das natürlich keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben kann, zeigt jedoch, wie wichtig Potentialmessungen bei hohen Stromdichten sind. Eine eingehende Diskussion der erhaltenen Resultate soll weiter unten erfolgen.

2. Wasserstoff.

Die Messungen an Wasserstoff und den übrigen Gasen wurden mit der Quarzröhre gemacht. Der Wasserstoff war von allen Gasen am leichtesten rein zu erhalten, wenn man nur häufig bis zu ganz niedrigen Drucken evakuierte und mit trockenem Wasserstoff ausspülte. Beim Stromdurchgange leuchtete das Gas mit prachtvoller rosa Farbe, die Kugeln der Röhre phosphoreszierten sehr schön blau. Schaltet man den Strom aus, so phosphoreszieren die Kugeln noch mehrere Minuten lang nach. Bei niedrigen Stromstärken sind die Entladungen geschichtet (bei 7 mm Druck z. B. 35 Schichten). Bei Vergrößerung der Stromstärke, etwa von 200 Milliampère an, verschwinden die Schichten. Die Entladung wird erst rötlich weiß, dann intensiv rot. Bei 100 Milliampère sieht man H_α und H_β sehr deutlich, H_γ schwach und H_δ ist nicht zu sehen. Steigert man die Stromstärke, so wird H_γ deutlich und H_δ erscheint. Ferner sieht man von 500 Milliampère an eine schwache Linie nach dem Violett zu erscheinen und im äußersten Violett drei neue Linien, eine helle

H. Abhängigkeit von der Stromstärke.
(Intensität bez. auf Nernstlampe.)
Tabelle 11.
$p = 1{,}7$ mm.

Milliampère	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	H_α	H_β	H_γ	H_δ
100	1,4	0,03	0,175	0,03	
200	2,83	0,313	0,315	0,13	0,11
300	4,24	0,2	0,48	0,25	0,19
400	5,66	0,28	0,7	0,345	0,24
500	7,09	0,38	0,945	0,44	0,3
600	8,5	0,46	1,225	0,55	0,365
700	9,9	0,55	1,54	0,66	0,415
800	11,3	0,63	—	0,76	0,48



Figur 25.

H. Abhängigkeit von der Stromstärke.

(Intensitäten bez. auf Nernstlampe.)

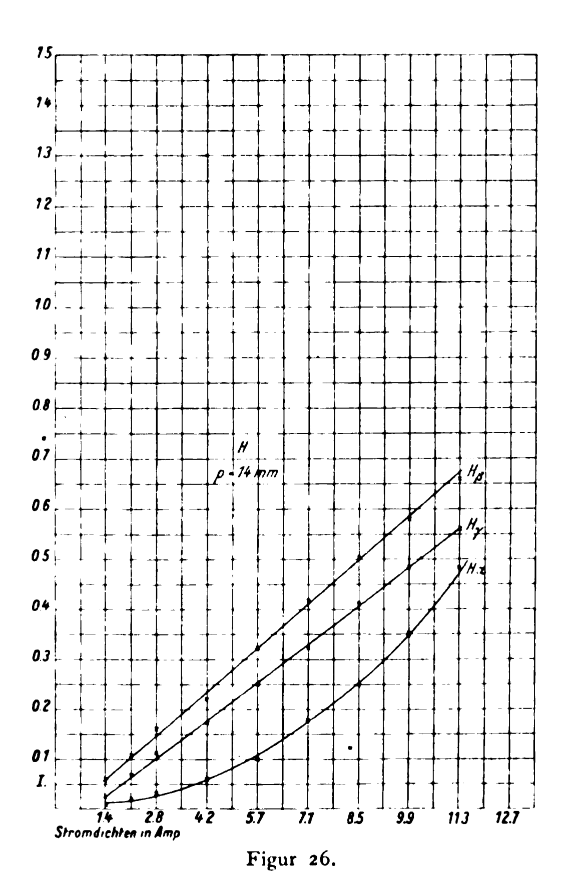
Tabelle 12.

$p = 14$ mm.

Milliampère	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	H_α	H_β	H_γ
100	1,4	0,01	0,06	0,025
150	2,12	0,02	0,105	0,065
200	2,83	0,03	0,16	0,11
300	4,24	0,06	0,22	0,175
400	5,66	0,1	0,32	0,25
500	7,09	0,175	0,415	0,325
600	8,5	0,25	0,5	0,41
700	9,9	0,35	0,58	0,485
800	11,3	0,48	0,66	0,56
900	12,73			

scharfe und zwei von geringer Intensität. Die Wellenlängen dieser Linien konnte ich leider mit der Dispersionskurve nicht bestimmen. Das eben Gesagte gilt für hohe Drucke, bei Drucken von ungefähr 2 mm abwärts war auch H_δ sichtbar.

Die Resultate der Messungen sind in den folgenden Tabellen und Kurven wiedergegeben. Man sieht zunächst für $p = 1,7$ mm,



Figur 26.

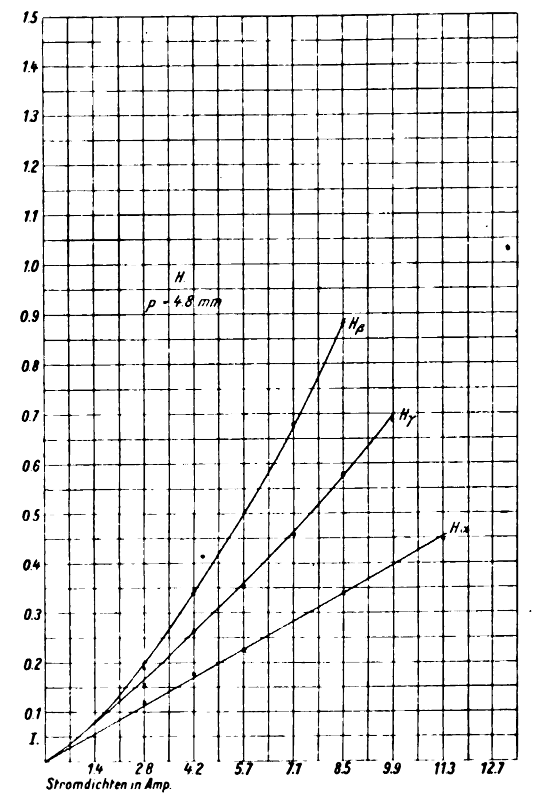
daß die Intensität von H_α, H_γ und H_δ linear mit der Stromdichte anwächst, während H_β schneller als diese zunimmt (Tabelle 11). Das Gleiche gilt für $p = 4,8$ mm. Für $p = 14$ mm (Tabelle 12) wächst die Intensität von H_α schneller als die Stromdichte, H_β und H_γ steigen geradlinig an. Man kann aus diesen beiden Resultaten den Schluß ziehen, daß mit steigendem Drucke das Maximum der Energie sich nach den längeren Wellenlängen zu verschiebt.

H. Abhängigkeit von der Stromstärke.

Tabelle 13.

$p = 4{,}8$ mm.

Milliampère	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	H_α	H_β	H_γ
200	2,8	0,115	0,19	0,16
300	4,2	0,175	0,34	0,26
400	5,7	0,224	0,49	0,36
500	7,1	—	0,674	0,46
600	8,5	0,34	0,88	0,57
700	9,9	—	—	0,685
800	11,3	0,45	—	—



Figur 27.

Die Abhängigkeit der Intensität vom Drucke ergibt einen ähnlichen Verlauf wie bei Stickstoff, jedoch liegt das Maximum für verschiedene Stromdichten nicht bei dem gleichen Drucke.

Tabelle 14.

J_e = Nernstlampe = 0,236 p = 1,7 mm.

Milliampère	150		200		250		300		350		400		450		500	
Amp./cm²	2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1	
	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a
	0,272	0,39	0,347	0,454	0,468	0,604	0,567	0,706	0,641	0,763	0,744	0,867	0,822	0,96	0,924	1,047
d	11,4		12,5		9,6		9,3		11,0		10,9		9,4		10,9	

Im Mittel d = 10,6; a = 44,9 %.

Tabelle 15.

J_e = Nernstlampe = 0,22 p = 2,7 mm.

Milliampère	150		200		250		300		350		400		450		500	
Amp./cm²	2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1	
	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a
	0,274	0,4	0,396	0,5	0,477	0,61	0,61	0,688	0,7	0,804	0,824	0,92	0,884	1,025	1,0	1,125
d	9,4		11,6		8,7		14,2		11,6		12,4		7,9		9,5	

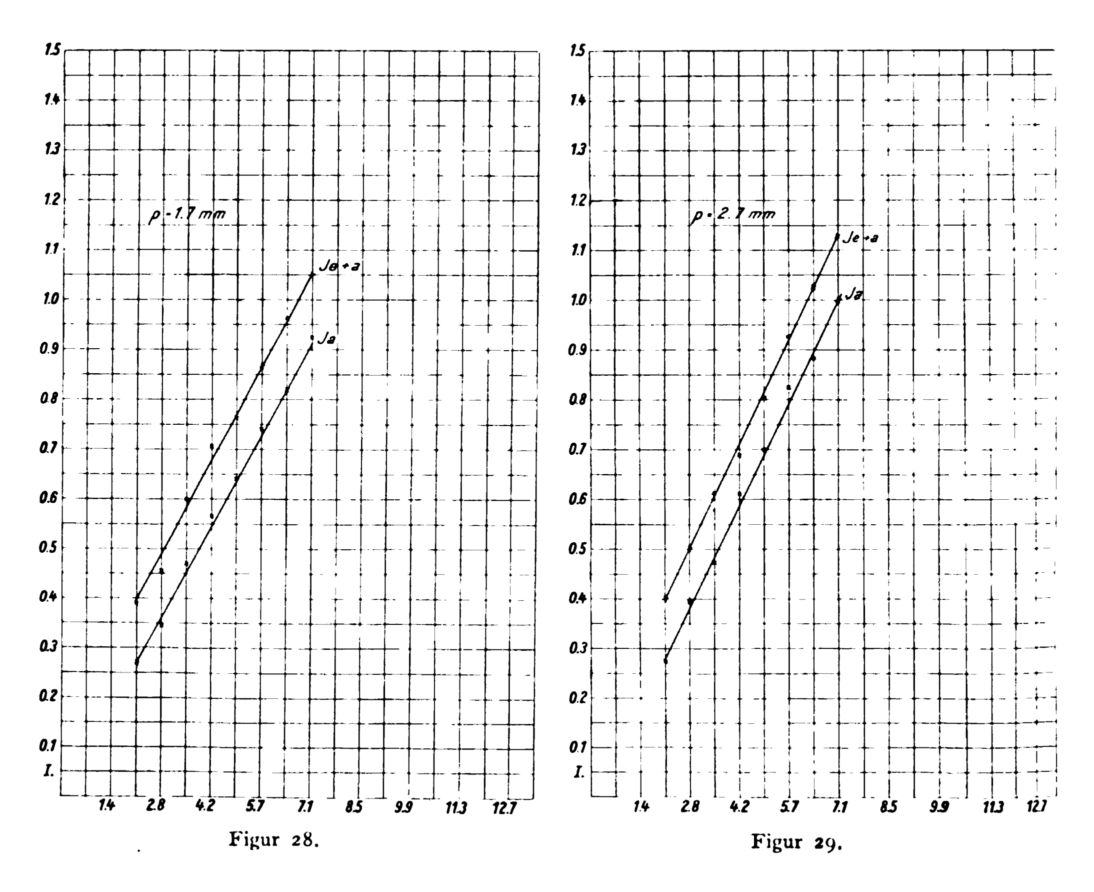
Im Mittel d = 10,66; a = 48,5 %

Tabelle 16.

J_e = Nernstlampe = 0,22 p = 5,2 mm.

Milliampère	150		200		250		300		350		400		450		500	
Amp./cm²	2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1	
	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a
	0,241	0,341	0,364	0,45	0,5	0,576	0,624	0,711	0,78	0,856	0,927	1,019	1,058	1,15	1,2	1,28
d	12,0		13,4		14,4		13,3		14,4		12,8		12,8		14,0	

Im Mittel d = 13,4; a = 61 %.



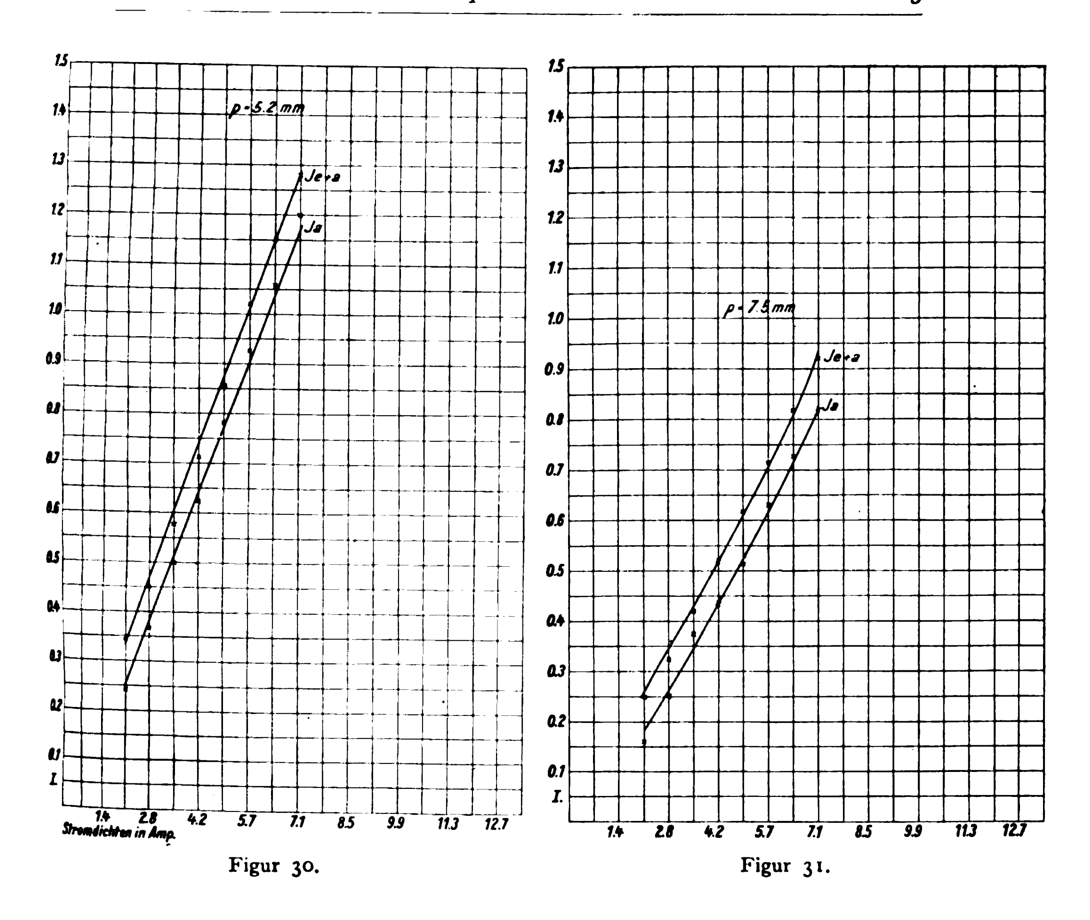
Figur 28.

Figur 29.

Die hier angeführten Kurven werden vielfach durch die Absorptionsmessungen bestätigt.

In den folgenden Tabellen und Kurven sind zunächst die Absorptionsmessungen mitgeteilt, die erhalten wurden, wenn statt einer zweiten Wasserstoffröhre eine Nernstlampe als Emissionslichtquelle benutzt wurde. Es ist natürlich prinzipiell richtiger, eine zweite Röhre als Lichtquelle zu verwenden, deren Kapillare den gleichen Durchmesser hat wie die Absorptionsröhre und die bei demselben Drucke und mit gleicher Stromstärke betrieben wird wie diese. Man ist dann sicher, daß man in beiden Röhren gleiche Verhältnisse untersucht.

Bei Linienspektren ist jedoch auch die erste Methode statthaft. Nur müssen diese Messungen durch Absorptionsmessungen mit zwei gleichen Röhren ergänzt werden, da man nur auf diese Weise ab-



Figur 30. Figur 31.

solute Werte für die Absorption erhalten kann. In den folgenden Tabellen ist die Intensität der Emissionsröhre mit J_e, diejenige der Absorptionsröhre mit J_a und die Intensität beider Lichtquellen zusammen mit J_{e+a} bezeichnet. Da in diesem Falle J_e gleich der Intensität der Nernstlampe ist, braucht diese Größe nur einmal bestimmt zu werden; sie wurde jedoch vor jeder größeren Messung kontrolliert. Mit a ist in den Tabellen die Absorption in Prozent bezeichnet, mit d der Ausdruck $J_e + J_a - J_{e+a}$. In den Kurven ist als Abszisse die Stromdichte, als Ordinate die Intensität gewählt. Die Tabellen 14 bis 18 enthalten die Resultate für fünf verschiedene Drucke. Trägt man J_a und J_{e+a} ein, so ergibt sich, daß die Absorption unabhängig von der Stromstärke ist, da die beiden Kurven parallel laufen, der mit d bezeichnete Ausdruck somit für alle Stromstärken bei einem bestimmten Drucke gleich. Sie ist also nur

Tabelle 17.

Je = Nernstlampe = 0,274 $p = 7{,}5$ mm.

150		200		250		300		350		400		450		500		Milliampère
2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1		Amp./cm²
Ja	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	
0,161	0,255	0,25	c,325	0,38	0,431	0,435	0,515	0,515	0,617	0,63	0,71	0,726	0,82	0,825	0,92	
18,0		19,9		22,3		19,4		18,2		19,4		18,0		17,9		*d*

Im Mittel $d = 19{,}14$; $a = 70\,\%$.

Tabelle 18.

Je = Nernstlampe = 0,262 $p = 10$ mm.

150		200		250		300		350		400		450		500		Milliampère
2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1		Amp./cm²
Ja	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	
0,285	0,342	0,344	0,387	0,415	0,47	0,483	0,533	0,532	0,594	0,6	0,639	0,68	0,72	0,77	0,8	
20,5		21,9		20,7		21,2		20,0		22,3		22,2		23,2		*d*

Im Mittel $d = 21{,}5$; $a = 82\,\%$.

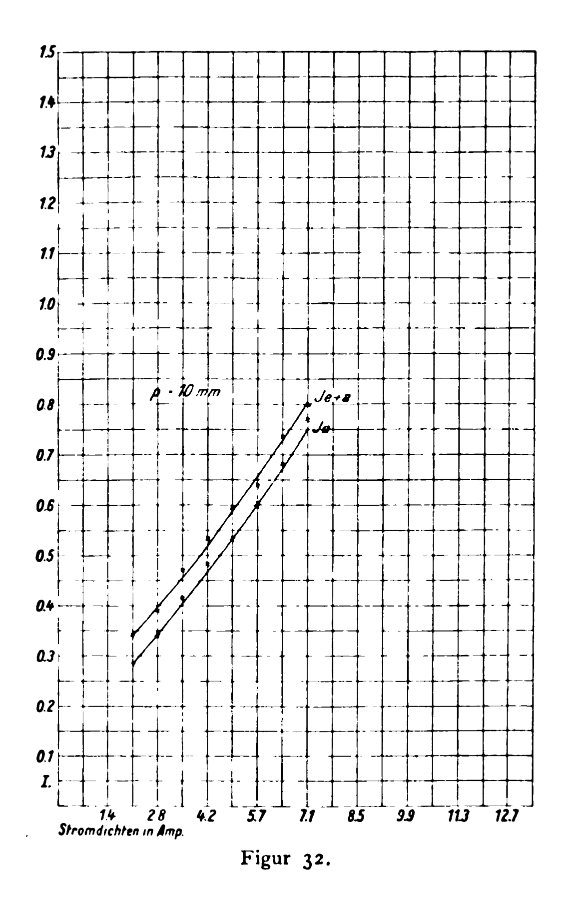
Tabelle 19.

H. $p = 2{,}3$ mm.

250			320			400			450			500			Milliampère
3,5			4,3			5,7			6,3			7,1			Amp./cm²
Je	*Ja*	*Je+a*	*Je*	*Ja*	*Je+a*	*Je*	*Ja*	*Je+a*	*Je*	*Ja*	*Je+a*	*Je*	*Ja*	*Je+a*	
0,176	0,41	0,43	0,195	0,55	0,6	0,205	0,72	0,74	0,21	0,83	0,86	0,22	0,92	0,97	

$a = 92{,}7\,\%$

abhängig vom Drucke und zwar wächst sie, wie aus der Kurve Figur 33 ersichtlich, proportional mit diesem. (Als Abszisse ist in der Kurve p, als Ordinate die Absorption in Prozenten aufgetragen.) Man sieht, daß die Absorption recht beträchtliche Werte annimmt, daß sie bei

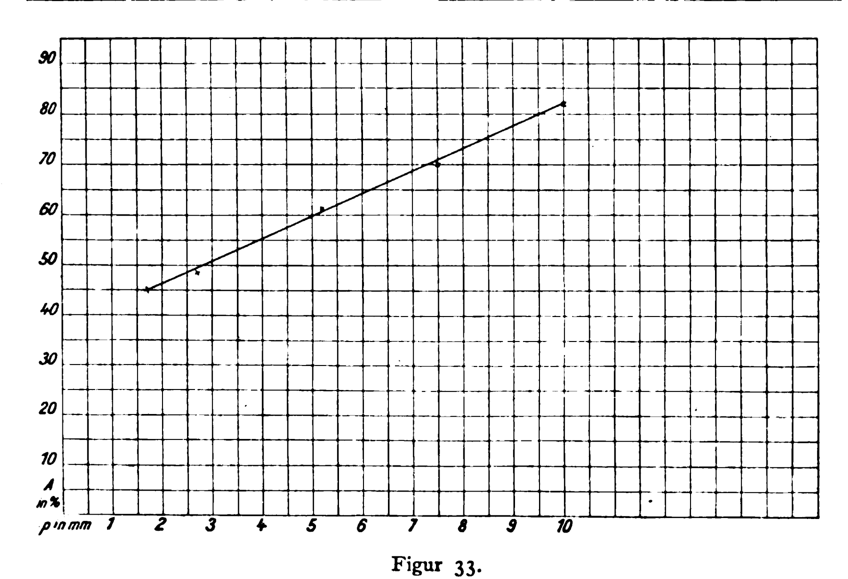


Figur 32.

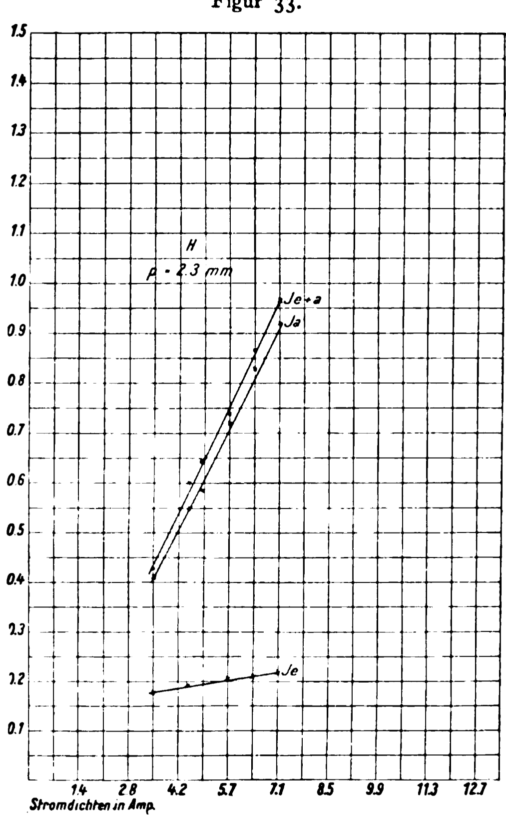
Abhängigkeit der Absorption vom Drucke.

Tabelle 20.

p in mm Hg	a in %
1,7	44,9
2,7	48,5
5,2	61,0
7,5	70,0
10,0	82,0



Figur 33.

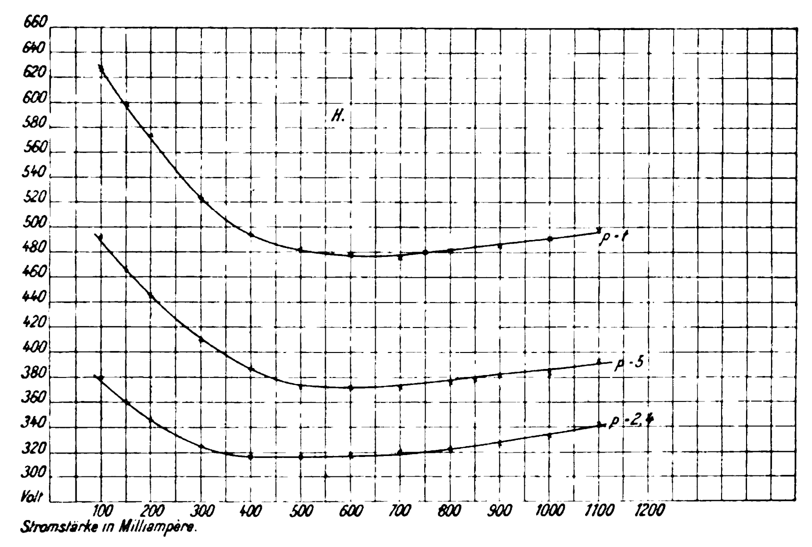


Figur 34.

H. Klemmspannung.

Tabelle 21.

p	100	150	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100 M. A.
	1,4	2,1	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7	14,0	15,4 Amp./cm²
7	626	597	572	524	494	481	477	477	482	485	495	498
5	492	467	443	410	387	374	374	374	377	381	384	393
2,4	379	360	347	324	316	316	316	320	322	327	333	342



Figur 35.

1,7 mm bereits über 40 % beträgt und bis 87 % steigt bei einem Drucke von 10 mm.

Die Resultate für die Absorptionsmessungen mit zwei Röhren bestätigen die vorstehenden Messungen insofern, als sich wieder Unabhängigkeit der Absorption von der Stromstärke zeigt; sie war nahezu vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen (siehe Tabelle 19).

Die Kurven für die Klemmspannung zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei Stickstoff (siehe Tabelle 21).

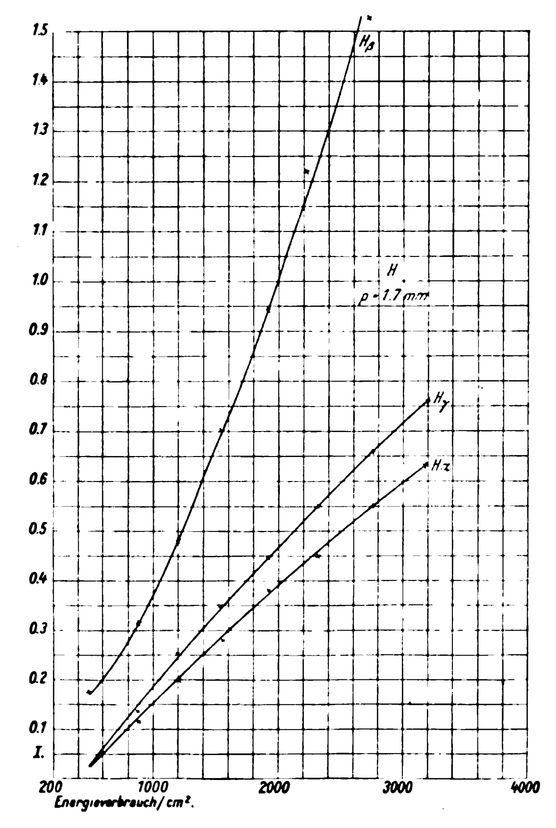
Nimmt man wieder als Grenzwert für Anoden + Kathodenfall 40 Volt an, zieht diesen Wert von der gemessenen Klemmspannung ab und berechnet den Wattverbrauch/qcm, so erhält man Kurven von der Form Fig. 36, wenn man als Abszisse den Energieverbrauch/qcm und als Ordinate die Intensitäten aufträgt.

H. Abhängigkeit der Intensität vom Energieverbrauch.

Tabelle 22.

p = 1,7 mm.

2,8	5,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	Amp./cm²
869	1202	1547	1938	2325	2773	3191	Energieverbrauch



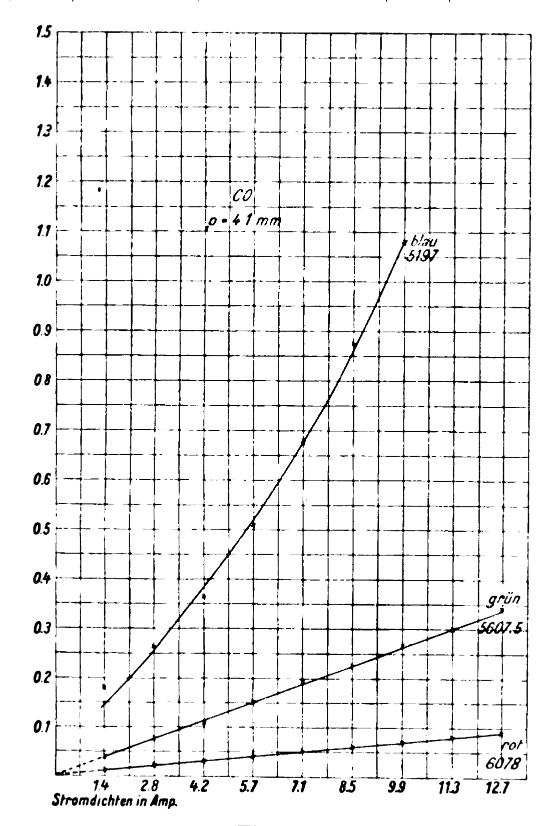
Figur 36.

3. Kohlenoxyd.

Es zeigte sich, daß das Kohlenoxyd bei hohen Stromstärken zersetzt wurde, ebenso bei längerem Stromdurchgange. Die Kathode überzog sich mit Kohle und die Entladungen setzten schlecht ein, da das Blech nicht glühte. Man mußte zuerst eine große Stromstärke nehmen und dann auf eine niedrige zurückgehen. Die Entladung war intensiv weiß. Der Sauerstoff der Luft wurde stark ozonisiert, ein Zeichen, daß die ultraviolette Strahlung sehr stark ist. In der Tat genügten zur Photographie der ultravioletten Banden

CO. Abhängigkeit von der Stromstärke.
(Intensitäten bez. auf Nernstlampe.)
Tabelle 23. $p = 4{,}1$ mm.

Spektral-bezirk	100	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	1,4	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7 Amp./cm²
rot 6078	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
grün 5607,5	0,04	0,075	0,11	0,15	0,19	0,225	0,265	0,3	0,34
blau 5197	0,18	0,26	0,365	0,51	0,675	0,875	1,08		



Figur 37.

mit dem anfangs erwähnten kleineren Rowlandschen Konkavgitter Bruchteile einer Sekunde.

Es wurde je eine rote, grüne und blaue Bande gemessen. Die Tabellen 23 und 24 zeigen den Verlauf der Intensität bei $p = 4{,}1$ und $p = 6$ mm Druck. Man erkennt auch hier, wie bei Stickstoff, ein gradliniges Ansteigen der roten Bande, während die blauen und violetten Banden schneller anwachsen als die Stromdichte.

(Fortsetzung folgt in Heft 5.)

Über die ultraviolette Absorption des Benzols.

Von
L. Grebe.

Mit 1 Tafel.

Für die Erkenntnis der Vorgänge, die bei der Absorption des Lichtes in ponderabeln Körpern auftreten, ist es besonders wichtig, die Absorption eines Körpers unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu verfolgen. Besonders zweckmäßig wird für solche Untersuchungen ein Körper sein, dessen Molekel in allen Zuständen möglichst unverändert bleibt, bei dem also keine Dissoziationen auftreten oder der sich gar chemisch vollkommen verändert. Solche Änderungen muß man nun, wie mir scheint, annehmen, wenn eine Substanz ihr Absorptionsspektrum in verschiedenen Lösungsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen vollkommen verändert. Denn wenn man mit den verbreitetsten Theorien über Emission und Absorption annimmt, daß die Schwingungen der Moleküle oder der mit ihnen verbundenen Elektronen die Emission bez. Absorption bedingen, so wird man aus einer vollkommenen Veränderung der Eigenschwingungen auf eine Änderung des Moleküls überhaupt schließen können.

Ein Körper, dessen Absorptionsspektrum in den verschiedensten Zuständen eine bemerkenswerte Konstanz aufweist, ist nun, wie Pauer gezeigt hat (Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten; Wied. Ann. 61, S. 363ff.), dasjenige des Benzols. Es zeigt nämlich in Lösung, in Flüssigkeit und Dampf annähernd das gleiche außerordentlich charakteristische Bandenspektrum. Ebenso eignen sich eine Reihe von Benzolderivaten, die von Pauer (l. c.), Hartley und mir (L. Grebe, Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett; Zeitschr. f. wiss. Phot. 3, S. 376ff., 1905) untersucht worden sind, zu diesem Zwecke.

Auch aus einem andern Grunde sind die angegebenen Verbindungen zu den in Rede stehenden Versuchen besonders geeignet. Während nämlich die meisten Körper außerordentlich unscharfe Absorptionsbanden zeigen, in denen sich Veränderungen nur durch photometrische, bolometrische oder Messungen mit der Thermosäule nachweisen lassen, zeigen die Benzolderivate ganz scharf begrenzte Banden, die sich bei Verbreiterungen nur nach einer Seite verändern, während der Kopf immer an derselben Stelle bleibt. Veränderungen der Lage der Bandenköpfe müssen daher als Ver-

schiebungen der Bande angesehen werden. Diese Verschiebungen der Köpfe lassen sich aber unschwer auf Photogrammen feststellen, deren Herstellung und Messung viel einfacher ist, als die Benutzung der genannten Instrumente.

Die Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung der Spektren wurde ein großer Steinheilscher Quarzspektrograph benutzt, dessen Dispersion in dem verwendeten Spektralbezirk zwischen 2200 und 2700 A.-E. etwa 10 A.-E. pro mm betrug. Als kontinuierliche Lichtquelle diente der schon früher von mir (l. c.) benutzte Funke zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser, der wie H. Konen zuerst gezeigt hat (H. Konen, Ann. d. Phys., Bd. 9, S. 742 ff.) im Ultraviolett ein einigermaßen kontinuierliches Spektrum zeigt, wenn auch umgekehrte Aluminiumlinien und Wasserdampfbanden störend auftreten. (Vgl. auch W. Mies, Zeitschrift f. wiss. Phot., Bd. 7, S. 357, wo die von mir gebaute Lichtquelle genauer beschrieben ist.) Als Absorptionsgefäß dienten entweder Röhren, die an den Enden mit Quarzplatten verschlossen waren, oder Fläschchen aus geschmolzenem Quarz, die von Heräus in Hanau bezogen wurden. Da die Lichtquelle nur sehr geringe Ausdehnung besitzt, mußte zum Entwerfen des Bildes auf dem Spalt des Spektrographen eine Zylinderlinse benutzt werden.

Zur Messung diente die Teilmaschine des Bonner Instituts oder ein in 0,1 mm geteilter Maßstab. Als Normalen wurden Linien aus dem Funkenspektrum des Eisens verwendet. Die Genauigkeit der Messung beträgt bei den Dampfbanden etwa 0,5 A.-E., während bei den Flüssigkeitsbanden eine solche von etwa 1 A.-E. erreicht ist. In einem Falle wurde zur Herstellung des Benzoldampfspektrums auch ein großes Rowlandsches Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius benutzt, wobei jedoch wegen der geringen Intensität der Lichtquelle mit ziemlich weitem Spalt gearbeitet werden mußte. Der Hauptzweck dabei war, die Anordnung der Dampfbanden genauer zu studieren als das mit der geringen Dispersion des Spektrographen möglich war. Da es hier auf die absoluten Wellenlängen der Banden weniger ankam, wie auf die relativ gegeneinander, so wurde auf das Überphotographieren eines Normalenspektrums verzichtet, zumal ein solches bei nur etwas verkehrter Einstellung das Benzolspektrum verdeckt und die Aufnahme verdorben hätte. Als Normalen dienten dann die durch die Messung der am Spektrographen erhaltenen schärfsten Banden des Benzol-

spektrums selbst. Leider gelang es an diesem großen Gitter nicht, alle Banden des Spektrums zu erhalten. Vielmehr mußte auf die schwächeren derselben verzichtet werden.

Gesetzmäßigkeiten im Benzoldampfspektrum.

Die Ergebnisse der Messung der am großen Gitter hergestellten Photographie sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. Dabei ist gleichzeitig eine Intensitätsschätzung der gemessenen Banden gegeben in der Weise, daß die stärksten Banden mit *ff* und dann abstufend mit *f, m, s, ss* bezeichnet sind. Die zweite Kolumne gibt meine frühere Messung (l. c.), die dritte eine neue Messung von Hartley (Hartley, The Absorption Spectra of the Vapours of Benzene and its Homologues at different Temperatures and Pressures and of Solutions of Benzene; Phil. Trans. of the Royal Soc. of Lond. Ser. A, Bd. 208, S. 475—528). Die vierte Kolumne gibt die Schwingungszahlen als reziproke Werte der Wellenlängen. Ein A hinter einer Zahl bedeutet, daß hier der Anfang einer Bandengruppe liegt.

Banden des Benzoldampfes bei 20° C in einer Schicht von 10 cm.

λ	J	frühere Mess.	Hartley (25° C)	n
			2745, 2740, 2736, 2694	
2688,9	*ss*	2689	2689	37189
2684,1	*ss*	2684		37257
2676,9	*s*	2678	2676	37357
2671,8	*s*	2671	2672—2669	37428
2665,9	*m*	2665	2666, 2664, 2661	37511 A
2558,2	*m*	2659	2658	37619
2655,2	*s*	2655	2654	37647
2650,5	*m*	2649	2650	37729
2646,2	*s*	2645	2645, 2639	37790
2634,4	*ss*	2637	2636	37959
2631,6	*ss*		2631, 2628	38000
2625,4	*m*	2625	2625, 2622	38089
2621,1	*m*	2620	2621—2619, 2617	38152
2614,7	*m*	2614	2615—2613	38245
2612,4	*s*		2612—2608	38279
2609,3	*f*	2609		38524
2603,9	*m*	2604	2606, 2605—2602	38404
2601,3	*s*		2599—2597	38422
2597,8	*ff*	2598	2596	38494
2592,9	*f*	2593	2591	38567
2587,0	*ff*	2587	2589	38655 A
2581,9	*ss*	2583	2581	38731
2576,7	*ss*	2578		38809
2572,4	*m*	2573	2571	38802
2565,5	*m*	2566	2562, 2560	38979
2558,0	*s*	2558	2556	39033
2555,5	*s*	2555	2554	39131

Fortsetzung.

λ	J	frühere Mess.	Hartley (25° C)	n
2552,1	*ss*	2553	2553—2552	39183
2547,3	*s*	2547	2550—2547	39257
2542,4	*s*	2543	2543	39333
2539,6	*ss*		2544—2542	39376
2536,2	*f*	2537	2538—2534	39429
2532,1	*m*	2534	2533—2529	39493
2526,0	*f*	2526	2528—2526	39588 A
2524,5	*m*		2525—2522	39612
2520,1	*s*	2520	2520	39681
2517,8	*ss*			39717
2515,5	*ss*		2516—2513	39753
2510,4	*s*	2511	2508	39834
2506,3	*ss*	2508	2506	36899
2504,4	*ss*		{2501	39946
2499,1	*s*	2500	{2499	40014
2496,3	*s*	2496	2498—2496	40059
2493,7	*s*	2494	2494—2491	40101
2488,3	*s*	2489	2491—2487	40188
2484,7	*s*	2485	2486	40246
2481,1	*m*		2484—2480	40305
2478,6	*m*	2479	2479, 2477	40345
2474,5	*m*	2474	2474—2469	40412
2468,3	*f*	2467	2469	40514 A
2466,5	*m*		2466, 2465	40533
2462,9	*ss*	2463		40602
2454,0	*s*	2454	2457—2454	40750
2440,6	*ss*		2444—2439, 2437	40973
2437,8	*s*	2438	2433, 2430	41021
2425,8	*s*	2426	2428, 2424	41223
2423,0	*s*	2423		41271
2418,6	*s*	2419	2420, 2418—2413	41346
2414,2	*f*			41421 A
2412,7	*s*	2412	2411, 2410	41447
2408,3	*ss*	2408	2403-2400, 2394, 2386, 2385	41523
2373,7	*ss*	2373	2380	42128
2370,9	*ss*	2370	2375, 2373, 2369	42178
2366,1	*ss*		2365, 2364—2362	42263
2361,9	*ss*	2360	2358	42339 A

Von hier ab sehr unvollständig (für die Zeilen 2412,7 bis 2361,9)

(Die Messung geht noch etwas weiter, vgl. meine vollständigen Messungen S. 137.)

Ordnet man nun diese Banden in Serien, so findet sich die früher (l. c.) von mir aufgestellte Gesetzmäßigkeit im wesentlichen bestätigt. Es ergibt sich umstehende Tabelle:

In dieser Tabelle sind von den 64 gemessenen Banden nur 7 nicht untergebracht; und alle diese liegen am Schluß der Tabelle, wo eben die Messung so unvollständig wird, daß die letzten Serien nicht mehr aufzustellen sind.

Die Gesetzmäßigkeit der Serien ist evident. In allen ist die vertikale Differenz ungefähr 11 A.-E. Durch die Überlagerung dieser Serien wird das Aussehen des Spektrums sehr kompliziert.

2689	2684	2632	2625	2558	2552	2518	2438	2418
2677	2672	2621	2615	2547	2542	2506	2426	2408
A 2666	2658	2609	2604	2536	2532	2496	A 2414	
2656	2650	2598	2593	A 2526	2520	2485		
2646	—	A 2587	2582	2515	2510	2474		
2634	—	2577	2572	2504	2499	2463		
—	—	2566	—	2494	2488	2454		
2612	—	2555	—	2481	2478	2441		
2601			2540		2467			

Mit Hilfe des Quarzspektrographen wurde nun weiter das Spektrum des Benzoldampfes bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Zu dem Zwecke wurden verschiedene Absorptionsgefäße benutzt, die elektrisch geheizt werden konnten. Bei der Untersuchung gesättigter Dämpfe muß dabei darauf Rücksicht genommen werden, daß die Dichte des Dampfes bei steigender Temperatur sehr schnell zunimmt. Damit wächst aber auch die Absorption so sehr, daß bald überhaupt nichts mehr hindurchgelassen wird, wenn man nicht gleichzeitig die Schichtdicke verändert. Diese mußte also variiert werden und deshalb konstruierte ich verschiedene Absorptionsgefäße. Für die niedrigen Temperaturen bis zu etwa 40° C diente die schon erwähnte durch zwei senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten verschlossene Röhre. Bis zu Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur des Benzols, 80,3° C, kamen ebensolche, doch kürzere Röhren zur Anwendung. Oberhalb dieser Temperatur mußten jedoch zugeschmolzene Gefäße verwendet werden und deshalb ließ ich von Heräus in Hanau kleine Fläschchen aus geschmolzenem Quarz herstellen. Das eine derselben war parallelepipedisch und gestattete die Durchsicht in zwei verschiedenen Richtungen, wodurch zwei Schichtdicken von etwa 1,5 und 1 cm erzielt wurden. Das andere war ein in der Mitte platt gedrücktes Quarzröhrchen, das an der zusammgedrückten Stelle eine Schichtdicke von 0,3 mm hatte. Ein anderes ebenso gebautes Röhrchen gab eine Schichtdicke von etwa 1 mm. Bei

allen diesen Gefäßen aus geschmolzenem Quarz war die Durchsichtstelle nicht geschliffen. Infolgedessen dauerte die Aufnahme bei einem solchen Gefäß wegen der durch unregelmäßige Reflexion und Brechung hervorgerufenen Lichtverluste erheblich länger, als bei den durch Platten verschlossenen Röhren. Zur Erwärmung wurden alle Gefäße in einen mit Konstantandraht umwickelten Asbestkasten gebracht, der mit Quarzfenstern versehen war, um nicht durch Luftzug die Temperatur im Innern zu ungleichmäßig zu machen.

Bei diesen Absorptionsgefäßen war es möglich, sowohl mit gesättigten, als auch mit ungesättigten Dämpfen zu arbeiten. Beides wurde auch ausgeführt, indes gab weder das Aussehen der Photographien, noch auch die nachherige Messung der Platten einen wesentlichen Unterschied. In den Tabellen weiter unten ist jedesmal angegeben, ob es sich um gesättigten oder ungesättigten Dampf handelt. Es war ursprünglich beabsichtigt, mit Hilfe des erwähnten Fläschchens mit kleiner Schichtdicke gesättigte Dämpfe bis zur kritischen Temperatur zu beobachten, um den Übergang des Gasspektrums in das Flüssigkeitsspektrum zu finden. Indes zeigte sich, daß die Schicht für die bei so hohen Temperaturen auftretenden Dampfdichten bei weitem zu dick war. Immerhin scheint die bis über 200° C beobachtete Konstanz des Gasspektrums darauf hinzudeuten, daß der Übergang bei der kritischen Temperatur ein plötzlicher ist, zumal auch das Flüssigkeitsspektrum, das bis über 100° C untersucht wurde, bis dahin vollständig unverändert blieb. Jedenfalls hat die Frage des Übergangs eines Flüssigkeitsspektrums in ein Dampfspektrum großes Interesse bei der Lösung der viel umstrittenen Frage nach dem Wesen der kritischen Zustände. Ließe sich also ein Körper mit charakteristischem Gas- und Flüssigkeitsspektrum finden, der bis zur kritischen Temperatur untersucht werden kann, so ließe sich damit die Frage, ob katastrophenhafter Übergang bei der kritischen Temperatur, ob allmähliches Ineinanderübergehen der Zustände ineinander, entscheiden.

In der folgenden Tabelle sind nun die Resultate der Temperaturuntersuchungen zusammengestellt. Es sind nicht alle Platten gleich gut gelungen, worauf zum Teil mit zurückzuführen ist, daß auf der einen Platte viel mehr Banden vorhanden sind wie auf der andern. Indes werden bei den höheren Temperaturen tatsächlich die Banden etwas verschwommener, da sich über sie eine allgemeine Absorption legt, die bei etwas zu großer Schichtdicke die Banden ganz verdecken kann.

Absorptionsspektrum des Benzoldampfes bei verschiedenen Temperaturen.

17°	50°	70°	100°	180°	185°
gesättigter Dampf					ungesättigt Dampf
				2699, 2694	2705, 2700, 2695
2689	2689	2689	2688	2688	2689
—	2683	2683	2683	2684	2684
2677	2677	2677	2677	2678	2678
2673	2672	2672	2672	2673	2673
2666	2666	2666	2666	2667	2667
—	—	2663	2664	—	—
2657	2658	2657	2658	2658	2658
—	—	2655	—	—	—
2647	2647	—	—	—	—
2643	2643	2642	—	—	—
2639	—	2639	—	—	—
2635	2635	2635	2634	—	—
—	—	2633	—	—	—
2631	—	—	—	—	—
2629	—	2630	—	—	—
2626	—	2627	—	—	—
2624	—	2624	2625	—	—
2622	2623	2622	2623	—	—
2616	2616	2616	2617	—	—
2614	—	2613	2614	—	—
2611	2611	2611	2611	—	—
—	—	2608	2618	—	—
2606	2606	2605	2605	—	—
2602	2603	—	—	—	—
2600	2600	2599	2599	2601	—
2594	2595	2594	2594	—	—
2591	—	—	—	—	—
2589	2589	2589	2589	—	2588
2585	—	—	—	2586	—
2583	2582	—	—	—	—
2579	—	2579	2579	—	—
2574	2575	2573	—	—	—
2571	—	2570	—	—	—
2568	2568	2568	2568	—	—
2565	—	2564	—	—	—
2560	2561	2559	2560	—	—
2557	2558	2557	—	—	—
2554	2555	2554	2555	—	—
2552	—	2551	—	—	—
2549	2549	2549	2549	—	—
2544	2545	2544	2544	—	—
2539	2539	2538	2538	—	—
2534	2534	2534	2534	—	—
2530	2531	—	—	—	—
—	2528	2528	2527	—	—
2526	2526	2526	2526	—	—
2524	—	2524	—	—	—
2522	2522	2522	2521	—	—
2520	—	—	—	—	—
2513	2514	—	—	—	—
—	2512	2512	2512	—	—

Fortsetzung.

17°	50°	70°	100°	180°	185°
gesättigter Dampf					ungesättigt. Dampf
2509	2509	2509	2508	—	—
2506	2506	—	—	—	—
2501	2501	2501	—	—	—
2499	2499	2498	—	—	—
2496	2496	2495	2495	—	—
—	2493	—	2493	—	—
2491	2491	2490	—	—	—
—	2488	—	—	—	—
2486	2486	2486	2486	—	—
—	2483	—	—	—	—
—	2481	2481	—	—	—
—	2480	—	—	—	—
2476	2477	2476	2477	—	—
—	2474	—	—	—	—
—	2471	2471	—	—	—
2469	2469	2470	2469	—	—
2467	2467	2467	—	—	—
2465	2465	—	2465	—	—
2456	2456	2457	2456	—	—
—	—	2456	—	—	—
2452	2453	—	—	—	—
2449	—	2448	—	—	—
2443	2443	—	—	—	—
2441	—	—	—	—	—
2440	2440	2440	2440	—	—
2438	2438	2438	2438	—	—
2435	2435	—	—	—	—
2432	2432	2432	2431	—	—
2429	2429	2429	2429	—	—
2426	2426	2426	2426	—	—
2424	2424	—	—	—	—
2421	2422	2422	2422	—	—
2418	2417	2417	2416	—	—
2415	2415	2415	2415	—	—
2413	—	—	—	—	—
2411	—	2411	2411	—	—
2407	2407	—	—	—	—
—	2402	2402	2402	—	—
2398	—	—	—	—	—
2395	—	—	—	—	—
2387	2388	2387	—	—	—
2385	2385	2385	2385	—	—
2383	—	—	—	—	—
2381	—	—	—	—	—
2378	—	—	—	—	—
2376	2376	2376	2375	—	—
2374	—	—	—	—	—
2372	2373	—	—	—	—
—	2369	2369	—	—	—
2363	2364	2364	2363	—	—
—	2362	2362	2362	—	—
2353	—	—	—	—	—
2350	—	—	—	—	—
2344	—	—	—	—	—

Man sieht aus den Tabellen, daß wenn überhaupt ein Einfluß der Temperatur auf die Lage der Benzoldampfbanden vorhanden ist, dieser Einfluß sehr gering sein muß. Bei den Temperaturen 180° C und 185° C scheint eine Verschiebung der Bandenköpfe um ungefähr 1 A.-E. nach Rot vorzuliegen. Ob diese aber auf Rechnung der Temperatur, oder des erhöhten Druckes zu setzen ist, dessen Wirkung ja bekanntlich bei den Linienspektren eine solche Verschiebung nach Rot zu sein pflegt, muß dahingestellt bleiben. Für eine Temperaturverschiebung spricht der Umstand, daß die Verschiebung sowohl beim gesättigten, wie auch beim ungesättigten Dampf, dessen Sättigungstemperatur ungefähr 60° C betrug, auftritt, obwohl dabei die Drucke erheblich verschieden sind.

Flüssiges Benzol.

Das Spektrum des flüssigen Benzols unterscheidet sich von dem des Dampfes dadurch, daß die einzelnen kleinen Banden zu Bandengruppen zusammenfließen. Jedoch überzeugt man sich durch den Augenschein sofort, daß diese Bandengruppen nichts anderes sein können, als die des Dampfes, nur daß sie gegen diese nach Rot verschoben sind. Die beigegebenen Photographien zeigen diese Übereinstimmung sofort. Es sind im wesentlichen 6 Banden beim flüssigen Benzol vorhanden, deren jeder aber noch eine weniger deutliche Bande vorgelagert ist. Es wurde nun der Einfluß der Temperatur auch für das flüssige Benzol festgestellt. Da die Absorption der Flüssigkeit eine ganz außerordentlich starke ist, konnten nur ganz dünne Schichten benutzt werden. Diese wurden folgendermaßen hergestellt: Auf eine senkrecht zur Achse geschnittene Quarzplatte wurde ein dünner Ring von einer Lösung von Wasserglas gebracht und in die Mitte dieses Ringes ein Tropfen Benzol aufgetragen. Dann wurde eine zweite ebensolche Platte fest angedrückt, so daß der Benzoltropfen sich zu einer sehr dünnen kapillaren Schicht verbreiterte. Im Durchschnitt wird die Schichtdicke etwa 0,01 mm betragen haben. Der Rand der beiden Platten wurde noch sorgfältig mit Wasserglaslösung bestrichen, so daß eine Verdunstung des Benzoltropfens im Innern nur sehr langsam vor sich gehen konnte. Die so erhaltene Benzolschicht, die sich übrigens häufig, wenn die Platten nicht fest genug aufeinander gepreßt waren, noch als zu dick herausstellte, wurde nun wieder in einen elektrisch heizbaren Kasten gebracht, der wie der oben beschriebene mit

Quarzfenstern versehen war. Es wurden Aufnahmen bei 20, 43, 70 und 100° C gemacht.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle angeführt:

Absorption des flüssigen Benzols.

Dampf	20° C	43° C	70° C
2362	2382	nicht meßbar	nicht meßbar
2414	2431	2430	" "
	2434	2433	2432
2468	2485	2486	2484
	2488	2488	2487
2526	2542	2543	2542
	2545	2546	2545
2587	2605	2604	2605
	2609	2607	2609
2666	2683	nicht meßbar	2682

In der ersten Kolumne sind die den Flüssigkeitsbanden entsprechenden Dampfbanden angegeben, die in der Haupttabelle mit A bezeichnet sind. Man sieht, daß sie gegen die Flüssigkeitsbanden durchschnittlich eine Verschiebung von 17 A.-E. zeigen. Nur die erste Bande ist um 20 A.-E. verschoben. Aber diese Bande ist so schlecht meßbar, daß sie nicht in Betracht gezogen werden kann. Die Verschiebung der Flüssigkeitsbanden gegenüber den Dampfbanden erfolgt nach Rot.

Was die Werte der Flüssigkeitsbanden bei verschiedener Temperatur angeht, so sind sie nur wenig voneinander verschieden. Indes sind die Werte bei 70° C alle kleiner oder gleich denen bei 20° C, so daß wenn eine Verschiebung vorhanden ist, diese mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen erfolgt. Bemerkenswert ist noch, daß hier bei der Flüssigkeit, wo die Dichte sich bei zunehmender Temperatur nicht wesentlich ändert, das Aussehen der Photographien ein annähernd gleiches ist. Ich möchte deshalb die bei den Dämpfen bei höherer Temperatur immer auftretende allgemeine Absorption, die schließlich die Banden verdeckt, auf Rechnung der Dichte oder vielleicht auch der Schichtdicke setzen.

Absorption der Benzollösungen.

Zum Schluß wurde noch der Einfluß der Konzentration auf die Lage des Absorptionsstreifens untersucht. Es wurden zu dem Zwecke alkoholische Lösungen von Benzol hergestellt und je nach ihrer Konzentration in verschieden dicken Schichten untersucht.

Dasselbe wurde dann auch für Lösungen in Äther ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Benzol pur. kap. Schicht	Benzol-Alkohol 0,1 % 1 cm Schicht	Benzol-Alkohol 50 % kap. Schicht	Benzol-Äther 50 % kap. Schicht
2682	2678	2680	2680
2605	2598	2602	2602
2542	2534	2538	2539
2485	2478	2481	2482
2430	2424	2429	2429
2381	2372	2377	

Man sieht, daß sich mit steigender Konzentration die Absorptionsstreifen stark nach längeren Wellen verschieben. Dabei macht es nichts aus, ob wir eine alkoholische oder ätherische Lösung benutzen. Das ist allerdings nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, daß Alkohol und Äther ungefähr die gleiche Brechung zeigen.

Wenn nämlich auch die Kundtsche Regel, aus der der obige Schluß sich ergeben würde, nicht richtig ist, so folgt doch aus einer von Voigt aufgestellten Theorie[1]) eine ähnliche Beziehung, die aber im Gegensatz zu Kundt auch eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach der entgegengesetzten Seite zuläßt, wie die Kundtsche Regel es fordert.

Untersuchungen, die Herr Mies auf meine Veranlassung teilweise mit den von mir gebauten Apparaten für die Xylole angestellt hat, haben dieselben Resultate ergeben. Augenblicklich werden die Versuche für andere Benzolderivate, die sich wegen der Schärfe ihrer Absorptionsstreifen besonders gut dazu eignen, weiter fortgesetzt.

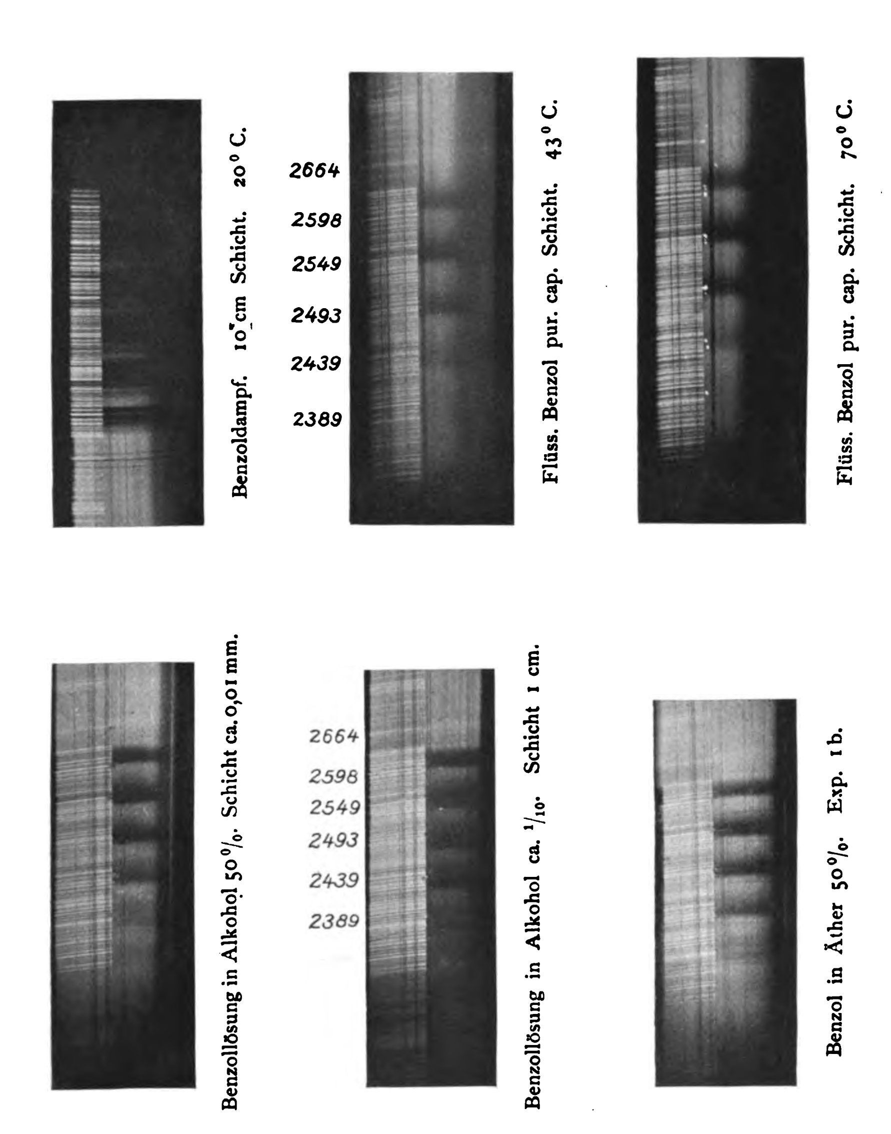
Einige der erhaltenen Photographien sind auf der beigegebenen Tafel reproduziert.

Bonn, Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 24. September 1910.)

[1]) W. Voigt, Beiträge zur Elektronentheorie des Lichtes. Ann. d. Phys. 6. 459ff.; vergl. insbesondere auch Houstoun: Absorption des Lichtes in isotropen Körpern. Ann. d. Pkys. 535ff.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.



L. Grebe.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 5.

Über Emission und Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom.

Von Wilhelm Jungjohann.

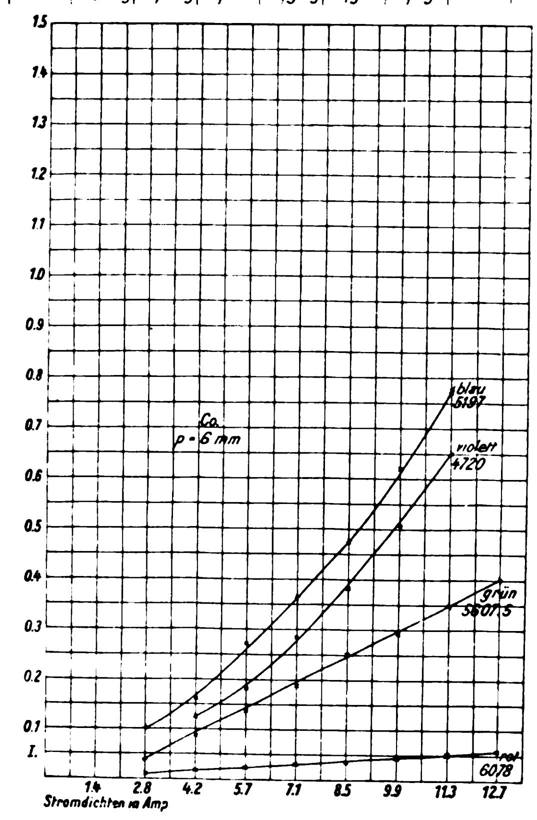
Mit 34 Figuren im Text und 1 Tafel.

(Fortsetzung aus Heft 4.)

CO. Intensitäten einiger Banden (bez. auf Nernstlampe).

Tabelle 24. $p = 6$ mm.

Spektral-bezirk	200 2,8	300 4,2	400 5,7	500 7,1	600 8,5	700 9,9	800 11,3	900 12,7	1000 M. A. 14,0 Amp./cm²
rot 6078	0,01	0,02	0,024	0,03	0,035	0,043	0,05	0,055	—
grün 5607,5	0,04	0,09	0,14	0,185	0,25	0,295	0,35	0,395	—
blau 5197	0,1	0.165	0,27	0,365	0,475	0,62	0,775	—	—
violett 4720	—	0.125	0,185	0,28	0,385	0,51	0,65	—	—

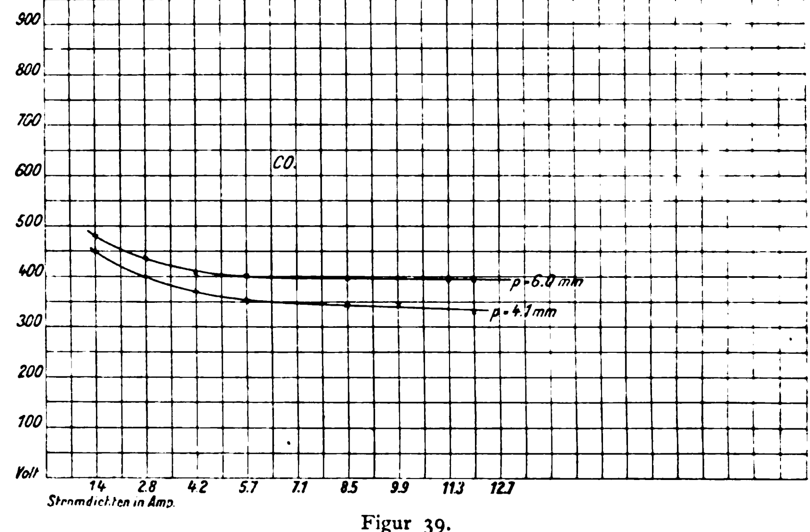


Figur 38.

CO. Klemmspannung.

Tabelle 25.

p	100	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	1,4	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7 Amp. cm²
4,1	450	400	370	352	348	345	345	335	330
6,0	485	435	410	400	400	395	395	395	375



Figur 39.

Tabelle 25 gibt den Verlauf der Klemmspannung mit der Stromdichte wieder, die Tabelle 26 zeigt die Abhängigkeit der Intensität vom Wattverbrauch.

4. Sauerstoff.

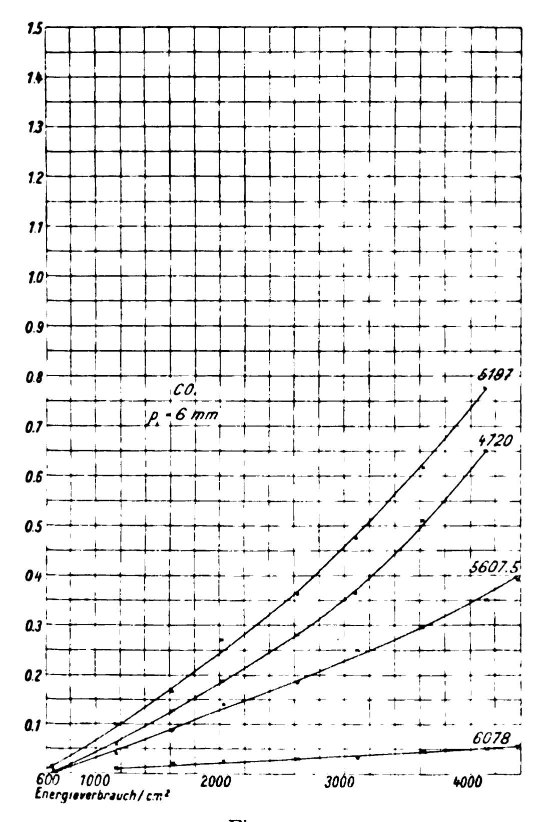
Der Sauerstoff ist bei der vorliegenden Versuchsanordnung sehr schwer rein zu erhalten, besonders CO tritt als Verunreinigung auf. Läßt man längere Zeit starke Ströme durch die Röhre gehen, so verschwindet der Sauerstoff fast vollständig. Das Blech glüht mit gelber Farbe und zerstäubt sehr stark. Die Entladungen sehen graublau aus. Auch bei Sauerstoff findet starke Ozonisierung der Luft statt. Es wurden einige Messungen gemacht an je einem Triplet der ersten und zweiten Tripletserie und an einer Linie des elementaren Linienspektrums. Aus Tabelle 27 geht hervor, daß 6158 langsamer als die Stromstärke anwächst, dagegen 5437 und die Linie

CO. Abhängigkeit der Intensität vom Energieverbrauch.

Tabelle 26.

$p = 6$ mm.

Wellen-länge								
	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7 Amp./cm²
	1160	1620	2020	2620	3100	3620	4122	4380 Energieverbrauch
6078	0,01	0,02	0,024	0,03	0,035	0,043	0,05	0,55
5607,5	0,04	0,09	0,14	0,185	0,25	0,295	0,35	0,395
5197	0,1	0,165	0,27	0,365	0,475	0,62	0,775	



Figur 40.

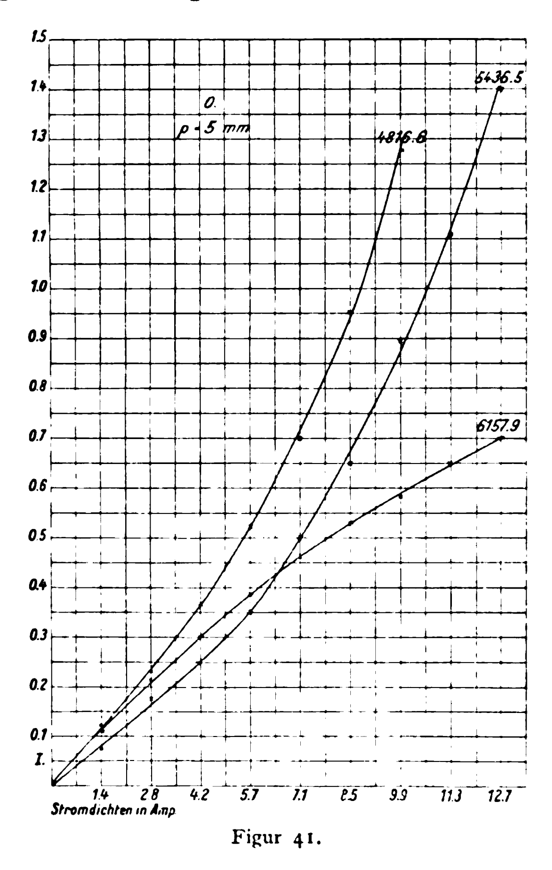
O. Abhängigkeit von der Stromstärke.

Tabelle 27.

$p = 5$ mm.

Wellen-länge									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	1,4	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7 Amp./cm²
6157,9	0,011	0,021	0,03	0,039	0,046	0,053	0,059	0,065	0,07
5436,5	0,075	0,175	0,25	0,35	0,5	0,65	0,894	1,11	1,4
4816,6	0,12	0,23	0,365	0,52	0,7	0,95	1,28		

des elementaren Linienspektrums rascher ansteigen. Da die gemessenen Banden resp. Linien nicht zu einem System gehören, so ist ein Vergleich nicht möglich.



Figur 41.

Kapitel 6.

Diskussion der Resultate.

Ich gehe nunmehr dazu über, die ausgeführten Messungen von den im ersten Abschnitt (siehe Anmerkung 1) diskutierten Gesichtspunkten aus zu besprechen.

Zunächst läßt sich sagen, daß in allen untersuchten Fällen ein Gemisch von Spektren vorgelegen hat, dessen Teile vielfach und wohl nicht ohne Berechtigung verschiedenen Emissionszentren oder verschiedenen Emissionszuständen der Moleküle des betr. Körpers zugeschrieben werden. Von den Verunreinigungen durch fremde Beimengungen wie Hg, H, Co, H, O usw. sehe ich hier ab. Wie

oben ausgeführt worden ist, habe ich möglichste Sorgfalt verwendet, um sie zu vermeiden, so daß jedenfalls größere Mengen davon nicht gegenwärtig gewesen sind. Nach den bisherigen Untersuchungen über den Einfluß von kleinen Mengen fremder Gase, ist der fragliche Einfluß nicht als groß anzunehmen. Da jedoch Messungen über denselben bei den hohen von mir benutzten Stromdichten bisher nicht ausgeführt worden sind, so muß die Frage als offen bezeichnet werden, welcher Einfluß etwa der bei verschiedenen Stromstärken verschiedenen Verteilung der Stromenergie auf die Verunreinigungen und das untersuchte Gas beizumessen ist. Untersuchungen in dieser Richtung sind von anderer Seite im hiesigen Institute begonnen worden. Es sei daher ausdrücklich hervorgehoben, daß weiterhin angenommen wird, daß die geringen Verunreinigungen, die stets den von mir untersuchten Gasen anhafteten, ohne Einfluß waren. Wie noch auszuführen sein wird, fällt zudem jeder Einfluß einer Verunreinigung bei der Mehrzahl meiner Messungen heraus.

Dagegen lassen sich alle von mir untersuchten Spektra in verschiedene Teile einteilen, von denen das oben Gesagte gilt.

In Wasserstoff tritt neben dem Serienspektrum in Gleichstromröhren stets das zweite Wasserstoffspektrum, oft fälschlich Bandenspektrum des Wasserstoffs genannt, mit großer Intensität auf. Ich konnte dies zweite Spektrum ohne Schwierigkeit mit einem Rowlandschen Gitter von 4 m Radius photographieren und habe den Eindruck gewonnen, daß sein Auftreten durch Gleichstrom besonders begünstigt wird. In neuester Zeit haben Nutting und Tugman einige Messungen über den Intensitätsverlauf in diesem Spektrum ausgeführt, nachdem meine Messungen bereits abgeschlossen waren, doch ist die Frage nach dem Zusammenhang der Linien des zweiten Wasserstoffspektrums und seine Beziehung zum Serienspektrum durch diese Messungen eben angeschnitten, nicht beantwortet. Mit einer eingehenden Untersuchung über diesen Punkt ist gegenwärtig Herr Schwedes im hiesigen Institut beschäftigt. Ich habe sie daher beiseite gelassen und werde im folgenden annehmen, daß das erste und das zweite Wasserstoffspektrum zwei wesentlich verschiedene Spektra sind, sei es, daß man sie verschiedenen Zuständen des Wasserstoffs oder verschiedenartigen Leuchtprozessen zuschreibt. Ich bin mir dabei wohl bewußt, daß es bisher nicht gelungen ist, das zweite Wasserstoffspektrum ohne die Linien des Serienspektrums zu erhalten. Endlich möchte ich

bemerken, daß ich wiederholt das Wasserstoffspektrum mit Gleichstromröhren photographiert habe, ohne jedoch Spuren der ζ-Puppis-Serie zu erhalten. Auch diese Versuche werden gegenwärtig noch von anderer Seite nachgeprüft.

In Röhren mit Stickstoff habe ich vergeblich versucht, das Linienspektrum zu erhalten. Auch bei den größten Stromdichten, die ich erreicht habe, konnte ich bei okularer Beobachtung keine Linien des Funkenspektrums entdecken.

Ich bin nicht dazu gekommen, diese Beobachtung photographisch nachzuprüfen, da meine Röhren derartige höchste Stromdichten nicht lange genug aushielten. Auch gelang es mir nicht, das Bandenspektrum in ein Linienspektrum dadurch überzuführen, daß ich Selbstinduktion mit Kapazität in den Stromkreis einschaltete und durch passende Wahl der Konstanten Schwingungen erregte. Den Grund des Mißlingens dieser Versuche möchte ich dahingestellt sein lassen. Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß es mir mit der Gleichstromquelle nicht gelang, die zur Umwandlung des Bandenspektrums in das Linienspektrum erforderliche, bei Kondensatorschwingungen mit Induktorbetrieb auftretende Maximalstromstärke oder einen hinreichend großen Potentialgradienten zu erreichen, wenn ich mich auf den Standpunkt stelle, daß eine der beiden genannten Größen oder beide im Verein den Übergang bedingen.

Eine weitere Verfolgung dieser Frage lag außerhalb des Planes meiner Arbeit. In den von mir benutzten Röhren erschien stets das sogenannte Bandenspektrum des Stickstoffs, und zwar die in Figur 9 wiedergegebene Gruppe der im Rot, Gelb und Grün gelegenen Banden, ferner ein Gemisch der sogenannten positiven und der negativen Banden, die beide im Grün, Blau und Ultraviolett gelegen sind. Für die Charakterisierung, die Wellenlängen und den Bau der verschiedenen Bandengruppen sei auf den Artikel Stickstoff in Band V des Kayserschen Handbuches verwiesen, den ich als Korrekturbogen benutzen konnte. Meine Messungen bestätigen den aus dem Bau und den Beziehungen der Wellenlängen zu ziehenden Schluß, daß die obengenannten Teile des Stickstoff-Bandenspektrums als wesentlich verschieden anzusehen sind. Wenn es auch nicht in absolut sicherer Weise gelungen ist, die Emission der verschiedenen Gruppen räumlich getrennt nachzuweisen, so steht doch fest, daß jede Gruppe in der Entladungsbahn eine bestimmte bevorzugte Stelle einnimmt, z. B. die im Rot und Gelb gelegenen

Banden in der positiven Säule. Ferner zeigt eine Analyse des Baues der einzelnen Banden, soweit Untersuchungen hierüber vorliegen, daß in jeder einzelnen Gruppe die Banden in analoger, wenn auch nicht geometrisch ähnlicher Weise aufgebaut sind. Die Figuren 11 und 12 auf der Tafel geben für die Bandengruppe im Rot und für die positiven Banden im Blau ein Bild der Zusammensetzung. Die ultravioletten und weit im Blau gelegenen Banden sind einer okularen photometrischen Messung nicht zugänglich. Ich beschränke mich daher weiterhin auf die im Bereich der Sichtbarkeit gelegenen Banden. Dann ist es jedenfalls eine durch die vorliegenden Tatsachen und Untersuchungen gerechtfertigte Annahme, daß die Gruppe der nach dem Typus der Figur 11 gebauten Banden denselben Emissionszentren zukommt, ebenso die Gruppe der der Figur 12 entsprechenden Banden, wie man es umgekehrt auch als unwahrscheinlich bezeichnen kann, daß alle diese Banden demselben Emissionszentrum oder demselben Emissionsprozeß zuzuschreiben sind. Bisher haben wir immer angenommen, daß die einzelnen Banden durch ihre Kanten charakterisiert sind. Diese Charakterisierung ist jedoch eine unvollständige. Es ist nicht ausgemacht, ob nicht vielleicht die Kanten sekundäre Erscheinungen sind und das primäre die von den Kanten oder auch von anderen Stellen ausgehenden serienähnlichen Folgen von einzelnen Spektrallinien, durch deren Superposition, Anschwellen und Abschwellen, sowie Verlaufsrichtung das Aussehen eines Bandenspektrums mit seinen Kanten, Maximis und Minimis, bedingt wird. Auch diese Ansicht kann manche Gründe für sich ins Feld führen. Vor allem ist die Beobachtung zu nennen, daß in einigen Fällen einzelne Serien einer Bande ein individuelles Verhalten zeigen, z. B. ihren Intensitätsverlauf bei wechselndem Drucke in einer von ihren Schwesterserien, die zur gleichen Bande gehören, verschiedenen Weise ändern. Träfe dies allgemein zu, so müßte man wohl annehmen, daß innerhalb jeder Bande wieder verschiedene Emissionsprozesse oder Emissionszentren für jede Serie anzunehmen sind. Auch die Beobachtungen über die magnetische Rotationspolarisation in der Nähe der Absorptionslinien der Bandenspektra mancher Körper, wie Jod und Natrium, sprechen in dem gleichen Sinne. Eine Untersuchung über den Intensitätsverlauf an Bandenspektren hätte demnach eine Detailuntersuchung über das Verhalten sämtlicher in dem betr. Spektrum enthaltenen serienähnlichen Linienfolgen zur Voraussetzung. Nun liegt aber eine Einzelmessung aller Linien eines

Linienspektrums auf okularem, photometrischem Wege wohl außerhalb des Bereiches der Möglichkeit. Auch liegen bisher nur wenige hinreichend detaillierte Untersuchungen über das Verhalten der Linien von Serienspektren vor, die es möglich erscheinen ließen, auch nur in einzelnen Fällen eine derartige Klassifizierung durchzuführen. Es ist daher unumgänglich, wenn man überhaupt einen Schritt auf diesem Gebiete wagen will, eine Arbeitshypothese einzuführen. Als solche wollen wir die Annahme machen:

Daß jede Bande eines Bandenspektrums, gerechnet von der zu ihr gehörigen Kante und bestehend aus einer Anzahl Linienserien in der Mehrzahl der Fälle ein einziges System bildet, welche das gleiche Emissionszentrum besitzt, bzw. durch den gleichen Emissionsprozeß hervorgebracht wird.

Dieselbe Hypothese machen wir für jede Bandengruppe, die nach ihrem sonstigen Verhalten als zusammengehörig angesehen werden muß.

Es sei noch hervorgehoben, daß meine Messungen an sich von einer derartigen Hypothese unabhängig sind. Vielmehr wird der Versuch, sie mit Hilfe unserer Arbeitshypothese zu deuten, zur Prüfung der letzteren dienen.

Auch möchte ich bemerken, daß diese Hypothese, so gewagt und zweifelhaft sie mir scheint, von den meisten Autoren übergangen, anscheinend wie etwas Selbstverständliches angesehen wird und daß sie bei allen Messungen auf dem Gebiete der Bandenspektra, die bisher vorliegen, stillschweigend zugrunde gelegt worden ist.

Nur wenn dies geschieht, hat eine photometrische Messung bei unvollständiger Auflösung Sinn. Denn nur dann ist die gemessene Intensität der Intensität der einzelnen Bandenlinien proportional und liefert bei verschiedenen Banden Werte, die miteinander verglichen werden können, weil sie sich auf dasselbe leuchtende System beziehen. Noch zwei Bemerkungen sind hinzufügen. Nach den vorausgeschickten Hypothesen würde es z. B. denkbar sein, daß mit Zunahme der die Emission bedingenden Veränderlichen, etwa der Temperatur, sich die Intensitätsverteilung innerhalb eines Bandenspektrums derartig verschieben würde, daß sowohl in jeder serienartigen, die Banden bildenden Linienfolge, wie auch in der Ordnung der einzelnen Banden eine Verschiebung des Intensitätsmaximums nach kürzeren Wellen, bzw. ein schnelleres Anwachsen der kürzeren Wellen stattfände, daß also sowohl in den Bandenkanten, wie inner-

halb jeder Einzelbande eine Änderung der Intensitätsverteilung stattfände. Ein zweiter Fall wäre der, daß nur die eine oder andere Änderung einträte.

Eine photometrische oder bolometrische Ausmessung bei unvollkommener Auflösung und geringer Dispersion würde dann nur über die Gesamtänderungen der einzelnen Banden Aufschluß geben und dazu großen Fehlern unterworfen sein, wenn die Intensitätsänderungen in jeder Bande sehr schnell verliefen. Nun sind aber sowohl Bandenspektra bekannt, in denen die Teilserien nach dem roten Ende des Spektrums verlaufen, wie umgekehrt. Im ersten Falle würde man bei abnehmender Erregung einen langsameren Intensitätsabfall in jeder Bande finden, als bei zunehmender, was jedenfalls bisher noch nicht bemerkt worden ist. Ferner benutzt man relativ kurze Stücke der die Banden bildenden Serien. Änderungen in der Verteilung der Intensität in diesen werden gegenüber den sonstigen großen Messungsfehlern vernachlässigt werden können. Es bleibt daher bei allen photometrischen Messungen und auch bei den meinigen eine etwaige Änderung des Intensitätsabfalles in jeder einzelnen Bande unberücksichtigt.

An zweiter Stelle ist schließlich noch zu betonen, daß auch eine ganz andere Auffassung des Baues von Bandenspektren möglich ist, wie wir sie hier zugrunde gelegt haben. Man ordnet nämlich alsdann die einzelnen Linien nicht zu Serien, die zusammen Banden mit Kanten bilden, sondern man betrachtet eine größere Anzahl von Linien, von denen jede einer verschiedenen Bande angehört, beispielsweise alle Kantenlinien als Glieder eines Systems. Das Absorptionsspektrum des Natriumdampfes bildet ein Beispiel, in dem ein derartiger Aufbau sehr wahrscheinlich ist. In diesem Falle versagt aber offenbar eine photometrische Ausmessung bei unvollständiger Auflösung gänzlich, sei es, daß man jede der geschilderten Gruppen von Linien als relativ zueinander unveränderlich, gemeinsam als veränderliches Glied des Bandenspektrums ansieht, sei es, daß man eine derartige Liniengruppe einem besonderen Emissionszentrum zuschreibt. Aus diesem Grunde und zugleich weil es zurzeit an Material zur Beurteilung der Brauchbarkeit der geschilderten Zerlegung der Bandenspektra fehlt, ist der oben zugrunde gelegten Hypothese der Vorzug gegeben worden.

Von der Natur der Unterschiede zwischen den Trägern der verschiedenen Teile der untersuchten Bandenspektra soll weiter unten noch die Rede sein.

Besondere Aufmerksamkeit verdient dabei auch die Frage, ob vielleicht bestimmte chemische Verbindungen in einzelnen Fällen bestimmte Teile der Spektra hervorrufen.

Diese Frage ist besonders aufzuwerfen bei dem dritten von mir untersuchten Spektrum, dem Bandenspektrum des Kohlenoxyds. Eine Beschreibung desselben liegt außerhalb meiner Aufgabe. Ich verweise dafür ebenso wie für die mannigfachen Streitfragen hinsichtlich der Herkunft, Einteilung und Zuordnung der verschiedenen Teile des sogenannten Kohlenoxydspektrums auf den betr. Artikel aus Bd. 5 des Kayserschen Handbuches, den ich gleichfalls als Korrekturbogen benutzen konnte. Figur 13 gibt ein Übersichtsbild des Spektrums. Da sich das Kohlenoxyd beim Stromdurchgang zersetzt, außerdem lebhafte Reaktionen mit Resten von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff eintreten, so ist das untersuchte Spektrum stets mehr oder weniger durch Linien des Kohlenstoffs, Banden des Cyans, Teile des sogenannten Kohlenstoffspektrums Wasserstofflinien und Wasserdampfbanden verunreinigt. Immerhin kann man in dem gleichen Sinne wie bei N eine Reihe von Banden als zusammengehörig betrachten und unter den gleichen Voraussetzungen wie dort Messungen anstellen. Es sei daher auf die Ausführungen bei Stickstoff verwiesen. Da es hier nur auf Änderungen der relativen Intensität der zusammengehörigen Banden ankommt, so fällt ersichtlich der Einfluß heraus, den die verschiedenen Verunreinigungen durch wechselnden Anteil an der zur Emission verwendeten Energie ausüben.

Über das Spektrum des Sauerstoffs kann ich mich noch kürzer fassen, da es von Paschen ausführlich beschrieben ist. Ich habe hier nur gelegentlich einige Messungen angestellt. Nach Analogie der Messungen beim Quecksilberdampf wäre zu fordern, daß in den einzelnen Gliedern der Tripletserien Messungen angestellt würden.

Fehlerquellen.

Die Fehler bei Messungen, wie den meinigen, sind naturgemäß sehr groß. Zunächst besitzt das von mir benutzte Photometer die bekannten Fehler. Ich sehe davon ab, sie hier erneut zu diskutieren. Die Umrechnung der gemessenen Intensitäten auf Energien erfolgte mit Hilfe eines photometrischen Vergleiches einer Glühlampe mit der Hefnerkerze, wobei wiederum eine Häufung der Fehler eintritt. Das okulare Meßverfahren bedingt weitere prinzipielle

Mängel. Die Kleinheit der benutzten Dispersion gestattet nicht, die Feinstruktur der jeweilig untersuchten Linie zu beobachten, Rücksicht zu nehmen auf etwaige Selbstumkehrung, Verbreiterung und auf die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie selbst. Es kann daher meinen Messungen, wie überhaupt allen Messungen, die sich der photometrischen Methode bedienen, keine erhebliche Bedeutung nach der quantitativen Seite beigemessen werden. Wie groß die Unsicherheit der in den Tabellen gegebenen Zahlen ist, läßt sich schwer in Prozenten abschätzen. Dennoch liegt in der Übereinstimmung der vielfach unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Messungen die Gewähr, daß der Gang der Intensität bzw. der Energien in den von mir untersuchten Spektren durch meine Kurven und Tabellen wiedergegeben wird. Statt die Fehlerquellen generell zu besprechen, will ich dies bei jedem einzelnen der untersuchten Spektren tun, soweit sie auf die Schlüsse von Bedeutung sind. Ich beginne mit Stickstoff.

I. Stickstoff.

Bei Stickstoff lassen sich meine Messungen dahin zusammenfassen, daß zunächst für die im Rot und Gelb gelegenen sogenannten positiven Stickstoffbanden die Intensität und ebenso die Energie in dem ganzen von mir untersuchten Meßbereich streng linear mit der Stromdichte wächst. Wie das Verhalten bei ganz kleinen Stromdichten ist, bleibt dadurch unberührt. Daß das gleiche Verhalten auch noch bei wesentlich kleineren Strömen zutrifft, wird durch die Messungen einiger anderer Beobachter erwiesen. Die von mir gemessene Intensität ist nun angenähert gleich der Gesamtenergie des die Bande bildenden Seriensystems im Sinne des Paragraph 5, 1. Da gleichzeitig die Stellung des Spaltes in dem Bandenspektrum vielfach variierte, ohne das Ergebnis der Linearität zu beeinflussen, so läßt sich im Sinne meiner obigen Ausführungen behaupten, daß die Linien, welche das Bandenspektrum 1 des Stickstoffs (in der Kayserschen Bezeichnung) bilden, in ihrer Intensität linear mit der Stromstärke anwachsen. Eine Verschiebung der Intensität innerhalb der Gruppe dieser Banden tritt daher bei Änderung der Stromdichte nicht ein, wie man auch unmittelbar aus der Tabelle 4 sieht, welche die Intensitätsverteilung bei verschiedenen Stromdichten, bzw. die Energieverteilung angeben. Aus diesen Kurven geht ebenso, wie aus den Tabellen, hervor, daß mehrere Maxima vorhanden sind (ein drittes Maximum, das weiter nach dem Rot hin liegt, habe ich

der Schwierigkeit des Photometrierens halber nicht berücksichtigen können). Diese Maxima ändern bei wechselnder Stromdichte weder ihren Platz, noch zeigt sich ein relativ stärkeres Anwachsen der nach der Seite der kürzeren Wellen gelegenen Gruppe mit steigender Stromdichte. Ein Wort der Vorsicht ist hier am Platze. Die Kurven der Figur 3 sind erhalten dadurch, daß durch die den an verschiedenen Punkten gemessenen Intensitäten entsprechenden Punkte eine Kurve gelegt ist. Nun entspricht der Verlauf der scheinbaren Intensität keineswegs dem wahren Intensitätsverlauf in den vollständig aufgelösten Spektren. Man hat einen Effekt, der durchaus den Beobachtungen an mangelhaft aufgelösten Kometenspektren entspricht (vgl. Kaysers Handbuch 1); auch dieser Effekt besitzt noch Teilmaxima und -minima. Dazu ist aus dem Verschwinden der Kantenschattierung in den Stickstoffbanden bei hoher Auflösung zu schließen, daß neben den Einzellinien noch eine in den einzelnen Banden von den Kanten aus kontinuierlich verlaufende Emission vorhanden ist, etwa wie die diffusen Maxima im Flammenspektrum der Borsäure. Somit sagt die Tabelle, ebensowenig wie die Kurve, nichts anderes aus, als daß ein periodisches An- und Abschwellen der Banden des Stickstoffspektrums stattfindet und daß die Mittelwerte innerhalb des Spektrums proportional der Stromdichte zu nehmen sind. Die Lage der den Verlauf der Intensität bzw. der Energie darstellenden Geraden ist dabei derart, daß sie sämtlich durch den Koordinatenanfangspunkt gehen.

Dies Ergebnis bleibt auch bestehen, wenn wir auf Nebenumstände Rücksicht nehmen. Die Verbreiterung spielt bei einer derartigen Durchschnittsmessung um so weniger eine Rolle, als sie, wie die direkte Beoachtung zeigt und durch das Beispiel anderer Bandenspektra bestätigt wird, im Gegensatz zu manchen Linienspektren sehr klein ist. Die Emission der mit geringerer Stromdichte leuchtenden Teile der Strombahn verschwand gegen die Emission des kapillaren Teiles. Endlich zeigen die Versuche auf S. 22 ff., daß mit meinen Hilfsmitteln keine Absorption nachgewiesen werden konnte. Die beobachtete Größe ist somit der Emissionsfunktion E proportional. Zugleich bestätigt das einheitliche Verhalten sämtlicher untersuchten Banden die auf Grund durchaus anderer Tatsachen gemachte Voraussetzung, daß das System der ersten Bandengruppe des Stickstoffs als ein einheitliches anzusehen sei.

Im Gegensatze hierzu wachsen die beiden von mir untersuchten

positiven Banden der Stickstoffgruppe 2 schneller als die Stromdichte. Es gilt im übrigen das Gleiche wie für die Gruppe 1. Diese Tatsache erklärt zunächst die wiederholt gemachte Beobachtung, daß bei Verwendung von Gleichstrom sich die Farbe der positiven Säule ändert. Neben dem Purkinjeeffekt bei schwachen Strömen ist die steigende Beimengung kurzwelligen Lichtes als Ursache der Änderung der Farbnuance anzusehen. Abweichende Beobachtungen dürften sich vielleicht dadurch erklären, daß das Maximum der 2. Gruppe im Ultraviolett liegt, ein Anwachsen der blauen und ultravioletten Banden daher nicht so in die Erscheinung tritt wie eine Intensitätszunahme der roten und gelben Banden, die in der Nähe des Empfindlichkeitsmaximums des Auges liegen.

Die Abhängigkeit der Intensität der Banden vom Drucke gestaltet sich so, daß bei demselben Drucke, etwa 5 mm, ein von der Stromdichte unabhängiges Optimum eintritt. Unterhalb desselben steigt die Intensität schnell, oberhalb fällt sie langsam ab. Der Verlauf stimmt qualitativ mit dem von anderen Beobachtern bei geringen Stromdichten ermittelten Verlaufe überein, jedoch nicht quantitativ. Mein Optimum liegt nach höheren Drucken hin. Den Grund dieses Unterschiedes möchte ich bei der Verschiedenheit der Meßbereiche und der Methoden dahingestellt sein lassen. Bemerkenswert ist noch, daß das Optimum für die Intensität des Stickstoffspektrums keineswegs mit dem zum Minimumpotential gehörenden Drucke zusammenfällt, wie ein Vergleich der Tabellen 7 und 9 zeigt.

Wir wenden uns nun der Frage zu, welche Größe als unabhängige Veränderliche des Stickstoffspektrums den Vorzug verdient.

Wählt man die Stromstärke, so ergibt sich für die Banden der Gruppe 1, wie bereits besprochen, ein innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen streng linearer Zusammenhang zwischen der Energie der einzelnen Linien und der Stromstärke.

Wie bereits früher ausgeführt, läßt sich aus Mangel an Messungen des Potentialgradienten bei hohen Stromstärken eine Berechnung der Stromarbeit in der Längeneinheit der Röhre nicht streng durchführen. Bei Benutzung zweier Extremwerte für Anodenfall + Kathodenfall ergibt sich jedoch aus Figur 22, daß die Intensität bzw. die Energie der Linien der Stickstoffbanden 1 durch Kurven dargestellt werden, die nach der Ordinatenachse konvex sind, wenn man den Energieverbrauch pro qcm als unabhängige Veränderliche wählt. Man kann also sagen, daß die Energie der roten und gelben

Stickstoffbanden langsamer wächst als der Energieverbrauch pro Volumeneinheit.

Für die Stromdichte als unabhängige Veränderliche ist der Energieverlauf der blauen Banden des positiven Bandenspektrums 2 bereits durch die Kurven Figuren 19 und 20 dargestellt.

Die Umrechnung auf die Stromarbeit als unabhängige Veränderliche ergibt hier einen linearen bis konvexen Verlauf, d. h. die Energie der Banden wächst je nach den Annahmen über die Größe des Anodenfalles schneller bis proportional dem Energieverbrauch.

Es fragt sich, wie diese Tatsachen zu deuten sind. Wie bereits in einer gemeinsam mit Herrn Prof. Konen verfaßten Mitteilung hervorgehoben worden ist und wie neuerdings Kayser[16]) eingehend erörtert hat, kann man, ohne sich irgendeiner Hypothese anzuschließen, zunächst aussagen, daß die Intensität und der Intensitätsverlauf in einer zusammengehörigen Liniengruppe jedenfalls von zwei Umständen abhängen wird, von der Zahl der emittierenden Teile und von der Stärke der das Leuchten bedingenden Prozesse. Nimmt man an, daß beide veränderlich sind, so wird man je nach den Umständen eine Zu- oder Abnahme der Intensität beobachten können. Der Intensitätsverlauf in den Stickstoffbanden der Gruppe 1 läßt sich demnach wie folgt beschreiben.

Entweder die Intensität der einzelnen, das Leuchten der positiven Säule bedingenden unbekannten Leuchtprozesse ist unabhängig von der Stärke der Erregung des Gases (z. B. bedingt durch die bei der Wiedervereinigung zweier Ionen frei werdenden Energie). Dann sagen unsere Tabellen, daß die Zahl der emittierenden Teilchen proportional der Stromstärke zunimmt. Da es sich hier um einen Vorgang in der positiven Säule handelt, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Zahl der Ionen in diesem Falle veränderlich, der Stromstärke proportional ist, daß aber die Stärke ihrer Anregung (nach Kayser ihre innere Energie, bzw. ihre Temperatur) konstant bleibt.

Oder man setzt voraus, daß die Zahl der leuchtenden Teilchen konstant bleibt, die Anregung sich ändert. Dann muß man annehmen, daß die Anregung von der Energiezufuhr abhängt. Die Kurven der Tabelle 10 (Fig. 22—24) würden alsdann vielleicht noch zu verstehen sein, wenn man annähme, daß mit gesteigerter Arbeit pro Volumeinheit ein immer größerer Anteil durch nach außen abgeführte Energie in die Umgebung wandert, daher die Banden langsamer wachsen als die geleistete Arbeit. Bedenkt man jedoch, daß die

produzierte Wärme dieser letzteren proportional sein muß und damit innerhalb gewisser Grenzen auch die Temperatur, ferner daß in allen sonst bekannten Fällen die Intensität der Strahlung mit einer hohen Potenz der Temperatur wächst, so erscheint ein derartiges Verhalten höchst unwahrscheinlich. Dieser Schluß wird gestützt durch die Tatsache, daß eine Änderung der Energieverteilung innerhalb des untersuchten Spektralbereiches mit wachsender Stromstärke nicht nachzuweisen ist. Nun könnte man hiergegen einwenden, daß der untersuchte Spektralbereich im Vergleich zum ganzen Spektrum sehr kurz ist, erhebliche Änderungen also nicht zu erwarten seien. Allein dieser Einwand ist meines Erachtens nicht zutreffend. Er würde es nur dann sein, wenn zufällig die Energieverteilung einer solchen des schwarzen Körpers entspräche, bei welcher das Maximum inmitten des untersuchten Gebietes läge. Nun zeigt sich aber die Unveränderlichkeit der Verteilung, wenn ich die Messungen von Herrn Kyll und einige frühere bei ganz kleinen Strömen hinzunehme in einem so weiten Meßbereich, daß, wenn überhaupt Änderungen in der Verteilung eintreten, solche bemerkt werden müßten. Ich schließe daher, daß eine Änderung der Energieverteilung der Banden nicht stattfindet. Nach allem, was bisher über die Emission von Linienspektren bekannt ist, wandert aber das Energiemaximum mit steigender Erregung, steigender Temperatur, nach der Seite der kurzen Wellen hin. Man müßte also entweder annehmen, daß das erste Bandenspektrum des Stickstoffs hiervon eine Ausnahme macht, oder den Schluß ziehen, daß die Änderung der Emission der ersten Gruppe keiner Änderung der Leuchttemperatur im Sinne Kaysers entspricht, entgegen unserer Grundannahme.

Die dritte Möglichkeit wäre, anzunehmen, daß mit steigender Stromstärke, bzw. Arbeit pro Volumeinheit sowohl eine Änderung der Zahl der leuchtenden Zentren wie eine Änderung in der Intensität ihres Leuchtprozesses stattfindet. In diesem Falle wäre indes ebenso, wie im ersten, eine Änderung der Intensitätsverteilung innerhalb des Spektrums I mit steigender Anregung, wenn auch in geringerem Maße, zu erwarten. Diese ist, wie bereits bemerkt, jedoch nicht zu konstatieren. Außerdem müßte sich der Energieverlust durch Wärmeabgabe nach außen mit der Intensitätsänderung durch Änderung der Zahl der leuchtenden Teilchen und mit der Änderung der Intensitätsverteilung infolge der veränderten Leuchttemperatur stets so kompensieren, daß lineare Abhängigkeit von der Stromstärke resultierte. Dies ist aber in hohem Maße unwahrscheinlich.

Das Ergebnis dieser Diskussion läßt sich also dahin zusammenfassen, daß entweder die Strahlung im ersten Bandenspektrum nicht den Gesetzen einer Temperaturstrahlung folgt, oder daß sie durch einen Leuchtprozeß hervorgebracht wird, der durch die Temperatur in dem Gase in seinem Verlaufe nicht beeinflußt wird, vielmehr nur abhängig ist von der Zahl der emittierenden Teilchen.

Es liegt nahe, zu versuchen, durch Heranziehung der Beziehung zwischen Druck und Intensität sowie der elektrischen Bestimmungsstücke der Entladung näheren Aufschluß über die Natur der Zentren zu gewinnen, deren Zahl der Stromstärke proportional ist und die das Leuchten, sei es durch Bildung, sei es durch Vereinigung mit anderen Korpuskeln, sei es auf andere Weise, bewirken. Ich sehe hier jedoch von solchen Versuchen ab, da meine Daten dazu nicht die nötige Genauigkeit besitzen.

Für den blauen Teil des zweiten, positiven Bandenspektrums gelten diese Schlüsse nicht. Er verhält sich durchaus anders. Wie indes das Verhalten im einzelnen ist, und besonders, ob mit steigender Stromstärke eine Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen stattfindet, muß erst durch weitere Messungen entschieden werden.

Soweit ein Vergleich meiner Messungen mit den Messungen früherer Beobachter möglich ist, zeigt sich qualitative Übereinstimmung. Dagegen besteht ein gewisser Widerspruch mit den Beobachtungen, die Angerer in einer nach Beendigung meiner Arbeit veröffentlichten Untersuchung beschreibt. Angerer taucht nämlich ein Geißlerrohr in flüssige Luft und er findet, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft die Intensitätsverteilung innerhalb der Banden eine andere ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Änderung der elektrischen Entladungsbedingungen durch die Temperatur hält er für ausgeschlossen. Doch stützen sich seine Angaben nur auf okulare Beobachtungen an photographischen Aufnahmen. Er glaubt in der beobachteten Änderung einen direkten Einfluß der Temperatur zu sehen. Ich muß es dahingestellt sein lassen, ob hierin ein Widerspruch unserer Beobachtungen zu finden ist und wodurch sich derselbe vielleicht erklären ließe. Da ich unzweifelhaft feststellen konnte, daß das Aussehen der Stickstoffgruppe I verschieden ist, je nachdem man Gleichstrom oder ein Induktorium zur Erregung der Röhre benutzt, so scheint es mir nicht undenkbar, daß die Art der Anregung der fraglichen Banden zwar je nach der benutzten Energiequelle sich ändert, daß aber bei Verwendung von

Gleichstrom die innere Energie der leuchtenden Teilchen, von der die Intensität des Leuchtprozesses abhängt, von der Stärke des Stromes unmerklich abhängig ist. Daß durch Herabsetzung der Temperatur um höchstens 180^0 die innere Energie der leuchtenden Teilchen in erheblichem Maße beeinflußt werden sollte, halte ich mit Thomson (Electricity in Gases) für unwahrscheinlich. Ich möchte daher annehmen, daß bei Angerer andere sekundäre Einflüsse entscheidend mitwirken.

II. Wasserstoff.

Bei Wasserstoff beziehen sich meine Messungen auf Linien der ersten Nebenserie. Da die Breite der Wasserstofflinien geringer ist als die Breite des von mir benutzten Spaltes, so ist die von mir gemessene Größe der früher definierten Intensität einer Spektralstelle proportional. Die Gesamtenergie ist bei kleiner Dispersion nicht zu bestimmen. Die Gesamtenergie des Systems der Linien der ersten Nebenserie würde sich durch Addition der für die einzelnen Linien gemessenen Gesamtenergie ergeben, ist also bei kleiner Dispersion gleichfalls nicht zu messen.

Von entscheidender Bedeutung bei der Diskussion der von mir ausgeführten Messungen ist der Verlauf der Absorption in dem leuchtenden Wasserstoff. Ich habe hier zwei Arten von Messungen angestellt. Bei der ersten diente als Emissionsquelle eine Nernstlampe, bei der zweiten eine Wasserstoffröhre. Beide Messungen ergaben übereinstimmend das überraschende Resultat, daß die Absorption in Wasserstoff konstant, unabhängig von der Stromstärke ist bei den von mir benutzten Anordnungen. Angesichts der Schwierigkeit der Messungen und der Größe der unvermeidlichen Fehler ist es nicht ausgeschlossen, daß mein Resultat einen systematischen Fehler enthält. Ich weiß jedoch keinen Grund für einen solchen anzugeben. Da ferner die oft wiederholten Messungen relativ gut miteinander übereinstimmen, so glaube ich das qualitative Resultat meiner Messungen als reell ansehen zu können. Offenbar läßt es sich auf zwei verschiedene Weisen erklären.

Entweder man nimmt an, daß die Absorption des Wasserstoffs nur sehr langsam mit der Stromdichte veränderlich ist, d. h. daß bei Zugrundelegung des Kirchhoffschen Gesetzes der Quotient aus der Emissionsfunktion des absolut schwarzen Körpers und der

Emission des Wasserstoffs innerhalb weiter Grenzen konstant ist. Oder man nimmt an, daß durch irgendwelche Umstände die Veränderlichkeit der Absorption herausfällt. Oder endlich man nimmt beides zugleich an.

Der letzte Fall scheint mir der wahrscheinlichste. Seine Erklärung gestaltet sich folgendermaßen.

Benutzen wir den Nernstbrenner als emittierende Lichtquelle, so erhalten wir bei den hier in Frage kommenden Spaltbreiten ein ziemlich unreines Spektrum, dem das dazu relativ homogene Licht der fraglichen Wasserstofflinien überlagert ist. Nur auf der Breite der Wasserstofflinie erfolgt Absorption. Man kann also das Licht des Nernstbrenners in zwei Teile zerlegen. Der eine geht ungeändert durch, von dem anderen wird ein bestimmter Bruchteil absorbiert. Nennen wir den ersten a, den zweiten b, die Absorption A, die Emission der Wasserstoffröhre E, so wird die Absorption durch den Bruch

$$\frac{E + e + a - E - e - (1 - A)a}{e + a} = Aa/e + a$$

dargestellt. Je größer also e gegen a ist, desto kleiner wird die gefundene scheinbare Absorption und die dieser proportionalen absoluten Änderungen der Absorption. Nun betragen die von mir gefundenen Absorptionen 40—80 % rund. Hieraus geht hervor, daß bei mir der zweite Faktor höchstens Werte von 0,4—0,8 gehabt haben kann. Lege ich diese zugrunde, so kann ich aussagen: Die Absorption innerhalb des Bereiches der Wasserstofflinie war eine vollkommene, betrug nahe an 100 %, daher zeigte sie sich scheinbar auch unabhängig von der Stromdichte. Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt sich aus der Kurve für die Abhängigkeit der Absorption vom Drucke, welche innerhalb der Fehlergrenzen linear ist. Dieselbe erklärt sich durch die nach Michelsons Messungen dem Druck proportionale Verbreiterung der Wasserstofflinien. Es leuchtet ein, daß hiernach auch die Absorption dem Drucke proportional sein muß und daß der Proportionalitätsfaktor demjenigen der Linienbreite angenähert gleich sein muß. Auch dies bestätigt sich innerhalb der Grenzen, die für die Genauigkeit unserer Messungen anzunehmen sind.

Im Einklang mit den Messungen mit Nernstbrenner und der von uns gegebenen Erklärung derselben stehen die Messungen mit zwei hintereinander geschalteten Wasserstoffröhren. Es handelt sich hierbei darum, den Effekt einer Verbreiterung der Linien möglichst

zu eliminieren, um Umkehrungserscheinungen zu vermeiden, wie sie kürzlich von Herrn Prof. Konen[17]) behandelt worden sind. Ich habe dies dadurch zu erreichen gesucht, daß ich zwei möglichst gleichartige Quarzröhren mit gleicher Stromstärke und gleichem Gasdrucke betrieb (vgl. oben S. 41). Doch ist bei den mir zur Verfügung stehenden Quarzröhren kaum völlige Identität zu erreichen. Infolgedessen besaß die zweite, als Emissionslichtquelle dienende Röhre einen etwas kleineren Querschnitt als die zu Absorptionsversuchen benutzte. Die Folge davon ist, daß in der einen Röhre bei gleicher Stromstärke die Stromdichte ein wenig größer gewesen ist als in der anderen und, da man annehmen kann, daß die Breite der Wasserstofflinien mit der Stromdichte wächst, daß der Absorptionskoeffizient etwas zu klein gefunden worden ist. Hierzu kommt, daß Absorptionsmessungen mit Röhren, die so eng sind, wie die von mir benutzten, und die zugleich nicht ganz gleichmäßig geblasen werden können, nur schwierig auszuführen sind und wenig genaue Resultate liefern. Der Hauptfehler rührt daher, daß die Emissionsröhre gegenüber der Absorptionsröhre eine relativ geringe Helligkeit besitzt, einmal wegen des Intensitätsverlustes an den mannigfachen brechenden und reflektierenden Flächen, vor allem aber, weil die Benutzung von relativ kurzbrennweitigen Linsen zur Projektion des Bildes der zweiten Röhre auf den Spalt, nur ein kurzes Stück der Kapillare so auf den Spalt abgebildet wird, daß die ganze Öffnung des Kollimatorrohres von Licht erfüllt wird. Die Folge ist, daß die benutzte Helligkeit nur einem kurzen Stück der kapillaren Länge entspricht. Infolge dieser Umstände und ferner, weil die Fehler der einzelnen Messungen sich im Resultate addieren, kann ich den Absorptionsmessungen mit zwei Wasserstoffröhren kein großes Gewicht beilegen, um so mehr, als ihre Zahl gering ist. Herr Schwedes ist gegenwärtig im hiesigen Institut damit beschäftigt, diese Messungen fortzuführen. Die in Figur 19 wiedergegebenen Messungsreihen sowie die Zahlen der zugehörigen Tabelle, zeigen jedoch hinreichend, daß die Absorption jedenfalls über 90% betrug, und daß sich eine Veränderung derselben mit wechselnder Stromstärke nicht nachweisen ließ. Mit diesen Messungen stimmen eine Anzahl kürzerer Messungsreihen überein, die ich hier nicht angeführt habe. Ohne auf die erhaltenen Zahlen ein Gewicht zu legen, läßt sich doch jedenfalls sagen, daß die Absorption nahezu vollkommen war, wie wir es auch aus dem Resultat der Messung mit Nernstbrenner und Wasserstoffröhre geschlossen haben. Eine

weitere Prüfung dieses Schlusses würde sich in der Weise vornehmen lassen, daß man einerseits bei Benutzung des Nernstbrenners mit verschieden weiten Spalten Messungen anstellen würde. Alsdann müßte sich ergeben, daß die Absorption zwar unabhängig von der Stromstärke bleiben, jedoch ihrem absoluten Betrage nach kleiner würde, je weiter man den Spalt wählen würde. Bei Benutzung einer Wasserstoffröhre allein würde man finden müssen, daß die Helligkeit in Quer- und Längsdurchsicht verschieden wäre, bzw. daß Röhren, deren Länge die von mir benutzte übersteigt, keinen weiteren Zuwachs an Helligkeit liefern würden. Messungen dieser Art werden ebenfalls gegenwärtig von anderer Seite im hiesigen Institute angestellt. Ich habe sie unterlassen, weil meine Versuchsanordnung sich nicht unmittelbar dazu eignete.

Ich kann die vorstehenden Ausführungen dahin zusammenfassen, daß in den von mir benutzten Wasserstoffröhren und bei den von mir untersuchten Linien die Absorption nur wenig mit der Stromstärke veränderlich war und daß sie an 100°/₀ heranreichte. Die Veränderlichkeit der Absorption mit dem Drucke war nur eine scheinbare. Sie erklärt sich aus einer dem Drucke proportionalen Verbreiterung. Untersuchungen über Änderungen der Absorption mit Stromdichte und Druck müssen bei kleinerer Schichtdicke angestellt werden.

Aus dem Gesagten folgt, daß unter meinen Versuchsbedingungen das Verhältnis der Emission zur Absorption proportional ist der Emission E, bzw. der gemessenen Intensität J. Unter Voraussetzung des Kirchhoffschen Gesetzes folgt weiter, daß die Emission der Wasserstofflinien gleich sein muß derjenigen des absolut schwarzen Körpers an der betreffenden Stelle, daß also sich durch die Linien der Wasserstoffserie eine einer Isotherme eines schwarzen Körpers ähnliche Kurve legen lassen muß.

Ein Wort sei noch dem zweiten Wasserstoffspektrum gewidmet, daß, wie bereits erwähnt, stets gleichzeitig mit dem Serienspektrum und mit großer Intensität auftrat. Messungen in diesem Spektrum habe ich nicht angestellt. Herr Schwedes ist gegenwärtig mit solchen beschäftigt. Bei dem großen Linienreichtum des zweiten Wasserstoffspektrums war es mir jedoch nicht möglich, sowohl bei den Emissionsversuchen wie auch bei den Absorptionsversuchen, die Linien desselben ganz auszuschließen, da mein Photometer nicht genügende Dispersion besaß, um auch bei relativ weitem Spalte, wie solcher zu meinen Messungen gewählt werden mußte, die Linien des

zweiten Wasserstoffspektrums sicher von den benachbarten Serienlinien zu trennen. Durch diesen Umstand sind zweifellos Fehler entstanden. Ich habe dieselben jedoch vernachlässigt, da die Linien des zweiten Spektrums stets geringe Intensität gegenüber denjenigen des ersten besaßen.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß eine weitere Fehlerquelle darin besteht, daß die leuchtenden Gasschichten keineswegs homogen sind. Vielmehr nimmt die Stromdichte beim Übergang von der Kapillare zu den kugelförmigen Ansätzen meiner Röhren schnell ab. Dazu kommen Teile der Entladungsbahn in der Nähe der Elektroden in die Visierrichtung, in denen die Zusammensetzung der Emission unzweifelhaft eine andere ist, als in der Kapillaren selbst. In welcher Weise sich die Zusammensetzung ändert, ist nicht bekannt. Untersuchungen hierüber werden gegenwärtig ebenfalls im hiesigen Institute von Herrn Reismann ausgeführt. Die Wirkung beider Umstände wird darin bestehen, daß sich verschiedene Emissionen superponieren. Neben anderen Komplikationen können hierdurch mehrfache Umkehrungen der Wasserstofflinien entstehen, die ich bei der kleinen von mir benutzten Dispersion nicht wahrnehmen konnte. Nun habe ich einige Aufnahmen in der dritten Ordnung eines Rowlandschen Konkavgitters von 4 m Krümmungsradius gemacht, bei welchen ebenfalls keine Umkehrungserscheinungen zu sehen waren. Ferner bog die Entladungsbahn in meinen Röhren nach dem Austritt aus der Kapillare schnell nach oben ab. Aus diesen Gründen kann der Einfluß der in den Ansatzkugeln leuchtenden Gase kein großer gewesen sein und ich habe von ihm abgesehen, ohne daß ich freilich die Mittel gehabt hätte, die Zulässigkeit dieser Vernachlässigung quantitativ nachzuprüfen.

Ich wende mich nun zu den in den Tabellen und der Tafel niedergelegten Intensitätsmessungen an einer Röhre. Zunächst ist zu bemerken, daß die Kurven und Zahlen insofern ein falsches Bild geben, als sie nur Intensitäten, nicht Energien darstellen. Zur Umrechnung auf Energien müssen die Ordinaten jeder der betr. Kurven noch mit der Energiemenge multipliziert werden, die der betr. Vergleichsstelle im Spektrum der Nernstlampe zukommt. Dadurch werden die Ordinaten der H_α-Kurven relativ zu den anderen bedeutend vergrößert, wie man aus der entsprechenden Umrechnung beim Stickstoffspektrum ersehen kann. Daß bei mittleren Drucken von 2—5 mm die okularen Beobachtungen in Übereinstimmung mit früheren Angaben ein relativ schnelleres Anwachsen der nach

kürzeren Wellen hin gelegenen Glieder der Serie ergeben, ist bereits früher erwähnt worden. Die photometrischen Messungen ergeben je nach dem Drucke, bei welchem sie angestellt werden, verschiedene Resultate.

Zunächst möchte ich die Messung der Linie H_δ für die Diskussion außer acht lassen. H_δ liegt bereits in einem Bereiche, in welchem photometrische Messungen sehr schwer auszuführen sind. Sodann liegt nur eine Messungsreihe vor, endlich war der Wasserstoff am Schlusse der betr. Messung verunreinigt, sein Druck hatte abgenommen. Es bleiben somit die drei anderen Linien.

In Figur 25 und 26 ist ihr Intensitätsverlauf als Funktion der Stromdichte, in Figur 36 als Funktion der Belastung der Röhre dargestellt, und zwar unter der extremen Annahme, daß die Summe Anodenfall + Kathodenfall 40 Volt betrage. Es zeigt sich, daß in dem letzten Falle der Verlauf der Kurven nicht wesentlich geändert ist. Die H_β-Kurve bleibt konvex gegen die Abszissenachse, die beiden anderen Kurven werden schwach konkav. Doch ist die Krümmung sehr gering. Sie kann bei Berücksichtigung des Umstandes, daß der angenommene Wert des Anodenfalles sicher zu hoch gegriffen ist, vernachlässigt werden. Somit läßt sich aus meinen Messungen kein Schluß darüber ziehen, ob die Stromdichte oder der Energieverbrauch pro Längeneinheit der Röhre als veränderliche Größe gewählt werden muß. Innerhalb der Grenzen der Fehler meiner Messungen leisten beide Veränderliche dasselbe.

Der Verlauf der Intensitätskurven bei 1,7 mm Druck zeigt nun qualitativ das gleiche Verhalten, das auch Langenbach früher gefunden hat. Bildet man jedoch bei jeder gegebenen Stromdichte das Verhältnis $H_\alpha : H_\beta$ und multipliziert Zähler und Nenner mit dem Faktor, der die Intensität im Spektrum der Nernstlampe auf Energie umrechnet, so bleibt der Quotient konstant (s. Tabelle 28 und 29). Dasselbe gilt für das Verhältnis $H_\beta : H_\gamma$.

Bildet man dieselben Verhältnisse für $p = 14$ mm, so zeigt sich das entgegengesetzte Verhalten: mit steigender Stromstärke nimmt der Quotient langsam ab. Dies Resultat weicht nun ab von den Messungen Langenbachs, der findet, daß bei steigender Stromstärke beide Quotienten wachsen. Wenn daher in meinen Messungen keine Fehlerquellen stecken, die mir entgangen sind, so muß ich schließen, daß bei meinen Versuchen das Verhalten der H-Linien ein anderes war, als bei denjenigen von Langenbach. Bei hohem Drucke zeigen H_β und H_γ einen linearen Verlauf, wenn

man die Stromdichte zur Variablen wählt, während nunmehr H_α eine zur Stromachse konvexe Intensitätskurve besitzt. Wie bereits früher bemerkt worden ist, läßt sich das Resultat der Messungen bei hohem Drucke auch dahin aussprechen, daß das Maximum in der Wasserstoffserie relativ nach längeren Wellen verschoben ist, daß also die Glieder kürzerer Wellenlänge relativ schwächer sind. Dies stimmt qualitativ mit dem von Langenbach unter anderen

$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$.

Tabelle 28.

Druck:	1,7	14
100	1 : 0,134 : 0,0135	1 : 0,3 : 0,03
200	1 : 0,15 : 0,0155	1 : 0,28 : 0,049
300	1 : 0,129 : 0,017	1 : 0,2 : 0,039
400	1 : 0,135 : 0,0123	1 : 0,17 : 0,034
500	1 : 0,134 : 0,016	1 : 0,13 : 0,025
600	1 : 0,114 : 0,0131	1 : 0,11 : 0,022
700	1 : 0,151 : 0,016	1 : 0,089 : 0,018
800		1 : 0,074 : 0,016

$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$.

Tabelle 29.

Vergleich mit den Messungen von Langenbach.

Druck:	200 Milliamp.	400 Milliamp.	600 Milliamp.
1,7	1 : 0,15 : 0,016	1 : 0,14 : 0,012	1 : 0,114 : 0,013
14	1 : 0,28 : 0,049	1 : 0,17 : 0,034	1 : 0,11 : 0,022
		Langenbach	
	4 Akkumul.	6 Akkumul.	8 Akkumul.
1,2	1 : 0,127 : 0,0426	1 : 0,16 : 0,086	1 : 0,273 : 0,102
10	1 : 0,065 : 0,0116	1 : 0,098 : 0,021	1 : 0,113 : 0,032

Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate überein. Eine wesentliche Abweichung besteht jedoch insofern, als in dem von mir benutzten Meßbereiche die rote Wasserstofflinie schneller anwächst, als die beiden anderen.

Das Resultat läßt sich dahin zusammenfassen, daß jeder der Wasserstofflinien je nach dem Drucke eine andere Intensitäts- (oder Energie)kurve zukommt. Bei 1,7 mm wächst die Linie H_β schneller als die Stromdichte, bei 14 mm die Linie H_α, die beiden anderen Linien nehmen jedesmal nahezu proportional der Stromdichte zu.

Die Abhängigkeit der Intensität vom Drucke ergibt sich im ungefähren Verlaufe aus den mitgeteilten Tabellen für die Energie-

kurven. Genauere Messungen stehen noch aus und sollen bei nächster Gelegenheit nachgeholt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Verhalten der beiden Linien H_α und H_β bei mittleren Drucken qualititiv dem entspricht, was man bei Annahme einer Temperaturstrahlung erwarten muß. Bei höheren Drucken ändert sich dies jedoch, und zwar im Sinne einer Verschiebung des Energiemaximums nach längeren Wellen.

Das Verhalten von H_γ entspricht dem nicht.

III. Kohlenoxyd.

Die Resultate der Messungen an den Kohlenoxydbanden zeigen, daß der Intensitätsverlauf ähnlich wie bei Stickstoff ist, d. h. die Intensität der roten Banden steigt linear mit der Stromdichte an, während die blauen Banden schneller anwachsen. Den Energieverlauf innerhalb der Banden konnte ich nicht bestimmen, weil die bereits früher erwähnten Verunreinigen schwer zu beseitigen waren. Da ferner das Kohlenoxyd durch den elektrischen Strom zersetzt wird, war es bei der vorliegenden Versuchsanordnung nicht möglich, eine größere Reihe von Messungen hintereinander auszuführen.

Die Farbe der Entladungen ist bei Kohlenoxyd bläulich bis weiß. Da ferner der Sauerstoff der Luft durch die CO-Entladungen äußerst intensiv ozonisiert wird, ein Zeichen, daß CO sehr reich an ultravioletten Strahlen ist, scheinen mir diese Tatsachen die Resultate der Messungen an den blauen Banden zu bestätigen.

Wählt man, unter Zugrundelegung eines Maximalwertes von 30 Volt für Anodenfall + Kathodenfall, den Energieverbrauch als unabhängige Veränderliche, so sieht man aus Tabelle 26, daß die rote Bande linear ansteigt, die grüne und blaue dagegen schneller als der Wattverbrauch in der positiven Säule anwachsen.

Es fragt sich nun, wie diese Resultate zu deuten sind, resp. welche unabhängige Veränderliche in Betracht kommt. Bei Stickstoff sahen wir, daß die positiven Banden der ersten Gruppe streng linear mit der Stromstärke ansteigen und daß dieser Veränderlichen, wie auch aus anderen Messungen hervorzugehen scheint, der Vorzug zu geben ist. Bei Kohlenoxyd kann man aber nicht sagen ob Stromdichte oder Energieverbrauch als unabhängige Veränderliche in Betracht kommt. Ich lasse es deshalb unentschieden, welche von beiden als bestimmende Größe anzunehmen ist.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Versuche und Messungen sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Es werden eine Reihe von Versuchen mit Wehneltröhren von verschiedenen Formen und verschieden weiten Kapillaren beschrieben sowohl mit wie ohne Glühkathode; hierbei werden Stromdichten von über 60 Amp./qcm erreicht.

2. Es wird eine neue Form von Spektralröhren für Gleichstrombetrieb beschrieben, welche Spektra großer Intensität liefert.

3. Es werden eine Reihe von Messungen an Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff mitgeteilt.

a) Stickstoff.

Die Intensität der positiven Banden der ersten Gruppe wächst proportional der Stromdichte (im Bereiche von 1,4—12,7 Amp./qcm). Die Intensität der positiven Banden der zweiten Gruppe wächst schneller als die Stromdichte und der Energieverbrauch. Eine Umwandlung des Banden- in das Linienspektrum ließ sich nicht erzielen. Absorption war am leuchtenden Stickstoff nicht nachzuweisen, ebensowenig ein „Temperatureffekt".

b) Wasserstoff.

Die Linien der ersten Nebenserie des Wasserstoffs zeigen ein verschiedenes Verhalten je nach dem Druck.

Die Absorption in zwei der untersuchten Linien nahm zu proportional dem Drucke, betrug bei 6 cm Schichtdicke nahe an 100%.

Weder Stromstärke noch Energieverbrauch sind in einen befriedigenden Zusammenhang mit den beobachteten Intensitätsänderungen zu bringen.

Mit Veränderung der Stromdichte und des Druckes verschiebt sich das Energiemaximum in der Wasserstoffserie. Diese Verschiebung entspricht jedoch nicht der Verschiebung des Energiemaximums im Spektrum des schwarzen Körpers mit steigender Temperatur.

c) Kohlenoxyd.

Die Intensität der roten und grünen Banden wächst nahezu linear mit der Stromdichte und dem Energieverbrauch; die blauen Banden steigen rascher an. Mit steigender Stromstärke (steigender

Temperatur) tritt eine Verschiebung des Energiemaximums nach kurzen Wellen ein.

d) Sauerstoff.

Bei Sauerstoff werden vorläufige Intensitätsmessungen an je einem Triplet der ersten und zweiten Tripletserie und einer Linie des elementaren Linienspektrums beschrieben.

In den untersuchten Fällen zeigt sich:

1. Daß die verschiedenen Teile der Spektra verschiedenen Gesetzen folgen,

2. daß man bei Stickstoff unter gewissen Annahmen das Verhalten der ersten positiven Bandengruppe in Beziehung zur Stromintensität setzen kann,

3. daß im allgemeinen jedoch die Verhältnisse komplizierter liegen, als bisher meist angenommen worden ist.

Weder Stromstärke noch Energieverbrauch, noch auch die Temperatur, insofern sie sich unmittelbar zu diesen in Beziehung setzen läßt, können für sich allein als unabhängige Variable angesehen werden, aus deren Veränderung sich die Änderung der Strahlungsenergie eines Gases ableiten läßt. In vielen Fällen entspricht die Änderung des Spektrums mit steigender Energiezufuhr qualitativ dem Verhalten einer Temperaturstrahlung.

Literaturübersicht.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 313—315, 1902.
2) Greenwich Observations 1876, Spectroscopic observ. 78—122.
3) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **24.** 352. 1876.
4) H. W. Vogel, Berl. Ber. 1879. 586—604.
5) A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1880. 296.
6) B. Nebel, Rep. phys. Techn. **21.** 671—682. 1885.
7) H. Lagarde, Ann. chim. et phys. (6) **4.** 248—370. 1885.
8) E. Wiedemann, Ann. chim. et phys. (6) **7.** 143—144. 1886.
8a) F. Paschen, Wiedem. Ann. **51.** 1—39. 1894. Vgl. auch Kaysers Handbuch. **II.** 47—57. 1902.
9) E. S. Ferry, Phys. Rev. **7.** 1—9. 1898.
10) E. A. Simonson, Diss. Kiel 1892.
11) K. Ångstroem, Wiedem. Ann. **48.** 493—530. 1893.
12) K. Ångstroem, Nov. Act. Soc. Upsal. (3) **8.** 1—45. 1895.
13) E. S. Ferry. Phys. Rev. **7.** 296—306. 1898.
14) A. Kalähne, Wiedem. Ann. **65.** 815—845. 1898.
15) P. Lewis, Wiedem. Ann. **69.** 398—425. 1899.

16) K. Langenbach, Diss. Bonn 1902. Ann. d. Phys. (4) **10.** 789—815. 1903.
17) G. Berndt, Ann. d. Phys. (4) **12.** 1101—1114. 1903.
18) H. Kayser, Boltzmann-Festschr. 38—44. 1904.
19) E. Waetzmann, Diss. Halle 1904. Ann. d. Phys. (4) **14.** 772—790. 1904.
20) E. Ladenburg, Phys. Zeitschr. **5.** 525—528, 556. 1904.
21) P. Vaillant, C. R. **142.** 81—82. 1906.
22) R. Kuech und T. Retschinsky, Ann. d. Phys. (4) **20.** 563—584. 1906.
23) A. Pflueger, Ann. d. Phys. (4) **24.** 515—526. 1907.
24) H. Geiger, Ann. d. Phys. (4) **22.** 974—1007. 1907.
25) R. Kuech und T. Retschinsky, Ann. d. Phys. (4) **22.** 595—602, 852 bis 866. 1907.
26) A. Pflueger, Ann. d. Phys. (4) **26.** 789—805. 1908.
27) W. Berglund, Diss. Upsala 1909.
28) A. Zehden, Diss. Rostock 1909.
29) M. Rosenmueller, Diss. Rostock 1909. Ann. d. Phys. (4) **29.** 355 bis 397. 1909.
30) J. S. Nutting und O. Tugmann, Nature **81.** 189. 1909.
31) Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 140ff.; **II.** 55. 166. Man findet hier die Literatur bis zum Jahre 1902 vollständig.
32) C. Fery, Electrochimie **8.** 152—153. 1902.
33) C. Fery, C. R. **137.** 909—912. 1903.
34) Stscheglayew, Ann. d. Phys. (4) **12.** 579—590. 1903.
35) F. Kurlbaum u. G. Schulze, Verh. d. Phys. Ges. **8.** 239—247. 1906.
36) E. Bauer, C. R. **147.** 1397. 1908; **148.** 908. 1756—1759. 1909.
37) H. Schmidt, Verh. d. D. Phys. Ges. **10.** 87—102. 1909. Ann. d. Phys. (4) **29.** 971—1028. 1909.
38) Kayser, Handb. d. Spektroskopie. **II.** 184. Literatur bis 1902.
39) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **7.** 926—927. 1909.
40) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **10.** 560—561. 1909.
41) R. Ladenburg, Phys. Zeitschr. **10.** 497—499. 1909.
42) R. Ladenburg, Habilitationsschrift, Breslau 1909.

Vorstehende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Münster ausgeführt. Meinem langjährigen verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Konen, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die Arbeit ausgeführt habe, danke ich herzlich für die vielseitige Unterstützung und das große Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegengebracht hat.

Anmerkungen.

1) Vergl. H. Konen und W. Jungjohann, Studien zur Emission der Gase. 1. Über Intensitäts- und Energiemessungen in Spektren, Verh. der D. Phys. Ges. (12) **3.** 128—144. 1910.

2) J. Kyll, Über Intensitätsmessungen im positiven Bandenspektrum des Stickstoffs.

3) Herr Kyll photometrierte in Querdurchsicht, während ich in Längsdurchsicht Messungen machte.

4) A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **10.** 649—657. 1909.

5) Die Tabelle auf Seite 8 zeigt einen Vergleich der von einigen früheren Beobachtern und der von mir mit Gleichstrom erreichten Stromdichten.

6) Für die spezielle, beschriebene Form; bei weiten Röhren genügen 440 Volt und weniger.

7) Je nach Bedarf können natürlich auch andere Metalle gewählt werden.

8) Ähnliche Versuche hat Wuerschmidt, jedoch mit Wehneltröhren angestellt.

9) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **27.** 537, 570. 1908.

10) Eine Beschreibung der benutzten Quarzröhren wurde bereits mitgeteilt. S. H. Konen und W. Jungjohann, Studien zur Emission der Gase 2, Über Spektralröhren für Gleichstrombetrieb, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 144—156. 1910.

11) Die vorliegenden Aufnahmen wurden mit der Glasröhre (Fig. 2) gemacht.

12) Dietrich, Die Anwendung des Vierordtschen Doppelspaltes in der Spektralanalyse.

13) G. u. H. Kruess, Kolorimetrie. 259. 1891.

14) Die benutzte Gaedepumpe ist Eigentum des hiesigen chemischen Institutes. Herrn Geh.-R. Prof. Dr. Salkowski danke ich verbindlichst für die liebenswürdige Überlassung der Pumpe.

15) S. Kaysers Handbuch der Spektroskopie. **2.** 184; ferner A. Hagenbach und H. Konen, Atlas, Jena 1905.

16) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie. 1910.

17) H. Konen, Über Umkehrungserscheinungen. Phys. Zeitschr. 1910.

Einfluß der Korngröße bei der latenten und der sichtbaren photochemischen Zersetzung der Silberhaloide.

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 1 Figur.

Das merkwürdige Problem:

> „Warum zersetzt sich das unempfindliche Chlorsilber-Auskopierpapier bei Tageslicht viel schneller, als die viel höher lichtempfindliche Bromsilbergelatineplatte?"

stellt der Sensitometrie wirklich keine einfachen Aufgaben. Aus diesem scheinbaren Widerspruch ergibt sich, daß man unter der Lichtempfindlichkeit bei der sichtbaren photochemischen Zersetzung etwas anderes verstehen muß, als unter der Lichtempfindlichkeit bei der latenten photochemischen Zersetzung, die im Allgemeinen durch den Schwellenwert ausgedrückt wird, d. h. durch die Exposition $E. = i. t.$ (i = Lichtintensität, t = Zeit), welche nötig ist, um den

Anfang der Entwicklungsfähigkeit zu bekommen. Der Schwellenwert der hochempfindlichen Bromsilbergelatineplatte ist z. B. mehr als 30000 mal so klein als derjenige des Chlorsilbergelatine-Auskopierpapiers.

Da das Silberhaloid sich bei den Auskopierpapieren für sichtbare photochemische Zersetzung in kolloidem Zustande befindet, die Silberhaloidteilchen ultra-mikroskopische Abmessungen besitzen, und die hochempfindlichen Platten dahingegen Silberhaloidkörner mit einem Durchmesser von 5—9 μ zeigen, so liegt es nahe, daß man in der Korngröße des Silberhaloids einen Faktor sieht, der die Lösung obengenannten Problems beeinflußt, ohne daß dadurch die völlige Lösung gegeben zu werden braucht.

Bei den hochempfindlichen Platten ist die Vergrößerung des Durchmessers der Silberhaloidkörner die Folge der Reifung, mit andern Worten: die Kornvergrößerung durch die Reifung steht mit der Verringerung des Schwellenwertes in unmittelbarer Verbindung.

In der graphischen Darstellung (siehe die Figur), bei der auf der Abszisse die Exposition log E = log i. t. und auf der Ordinate die Schwärzung $S = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{\text{Intensität einfallendes Licht}}{\text{Intensität durchfallendes Licht}}$ abgetragen ist, wird der Anfang der photochemischen Zersetzung der grob-, bzw. der feinkörnigen Emulsion in E_1 bzw. in E_2 liegen. Die Entfernungen sind dabei so gewählt, daß sie ungefähr mit den Beobachtungen bei einer gereiften Bromsilbergelatineplatte und einer ungereiften Bromsilbergel-gelatineplatte (wie sie in optisch sensibilisiertem Zustande für die Lippmannsche Photographie gebraucht wird) zusammenfallen.

Wenn man weiter zwei Emulsionen, eine grob- und eine feinkörnige, die pro Volumeinheit gleich viel Silberhaloid enthalten, betrachtet, und wenn man sich diese in gleich dünnen Schichten auf Glasplatten ausgegossen denkt, so wird die feinkörnige Emulsion pro Volumeinheit mehr Körner enthalten müssen als die grobkörnige Emulsion.

Nennen wir den Durchmesser eines kugelförmig gedachten Silberhaloidkornes der feinen Emulsion r und denselben der groben Emulsion $n\,r$, so werden die Volumina sich verhalten wie

$$r^3 : n^3 r^3.$$

Es sind also bei der feinkörnigen Emulsion pro Volumeinheit n^3 Körner mehr als bei der groben Emulsion vorhanden.



Die Projektionsflächen der feinen und groben Körner verhalten sich wie

$$r^2 : n^2 r^2,$$

d. h. pro Einheit der Plattenoberfläche

$$n^3 r^2 : n^2 r^2.$$

Wenn man sich jetzt vorstellt, daß diese Emulsionen unendlich lange exponiert werden ($E = \infty$), so daß die Körner vollkommen zersetzt sind, und daß bei dieser photochemischen Zersetzung keine Kontraktion der Silberhaloidkörner auftritt, oder wenn die bis jetzt noch nicht untersuchte Kontraktion eventuell wirklich auftritt und dieselbe dem Durchmesser des Silberhaloidkornes proportional ist, so verhalten sich die Lichtintensitäten I_f und I_g des durchgefallenen Lichtes bei der fein- und grobkörnigen Emulsion wie

$$I_f : I_g = e^{-n^3 r^2} : e^{-n^2 r^2}$$

$$I_g = e_n I_f .$$

Die Schwärzungen S_f und S_g verhalten sich demnach wie

$$S_f : S_g = \log \frac{I_0}{I_f} : \log \frac{I_0}{I_g} = \log \frac{I_0}{I_f} : \log \frac{I_0}{e^n I_f},$$

und weil $n > 1$ ist, so ist

$$\log \frac{I_0}{I_f} > \log \frac{I_0}{e^n I_f}$$

oder

$$S_f > S_g .$$

Mit andern Worten: die feinkörnige Emulsion wird eine größere Schwärzung aufweisen als die grobkörnige Emulsion. Wenn in der Figur die Schwärzungsgrenzen bei $E = \infty$ G_f und G_g sind, so sieht man, daß die Schwärzungskurven K_f (bei E_2 auf der Abszisse anfangend) und K_g (bei E_1 auf der Abszisse anfangend) sich in einem Punkte schneiden müssen.

Die Erfahrung lehrt, daß die Schwärzungsgrenze bei $E = \infty$ nur asymptotisch erreicht wird, und daß die Schwärzungskurve aus zwei Teilen besteht (die mit einem Bogen, dessen konkave Seite der Abszisse zugekehrt ist, ineinander übergehen):

a) ein steiler, fast geradlinig verlaufender, kurzer Teil,

b) ein fast horizontaler langer Teil.

(Wenn der Winkel α, den der Teil a mit der Abszisse macht, sehr klein ist, so können a und b fast in einer Linie liegen.)

Die Möglichkeit des Schneidens der Kurven in dem horizontal verlaufenden Teile ist ausgeschlossen, in dem Teile a jedoch vor-

handen. Der Schnittpunkt P wird O näher liegen, je nachdem $\operatorname{tg} \alpha_g < \operatorname{tg} \alpha_f$, wenn α_g bzw. α_f die Winkel sind, welche der ungefähr gerade Teil a der Kurven K_g und K_f mit der Abszisse machen.

Wenn x die nach einer Zeit t photochemisch in Subhaloid umgewandelte Quantität Silberhaloid ist, so ist $\operatorname{tg} \alpha = \frac{dx}{dt}$ die photochemische Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberhaloids.

Wenn nun auch der Schwellenwert des grobkörnigen Silberhaloids infolge der Reifung z. B. ca. 25000 mal kleiner ist als derselbe des feinkörnigen Silberhaloids, so braucht bei gleicher Quantität Silberhaloid an der Totaloberfläche der Körner die Zersetzungsgeschwindigkeit des grobkörnigen Silberhaloids nicht ebenfalls ungefähr 25000 mal größer als die des feinkörnigen Silberhaloids zu sein. Bis jetzt hat man niemals irgend eine Beziehung dazwischen beobachtet, was gerade die sensitometrischen Probleme so äußerst kompliziert macht.

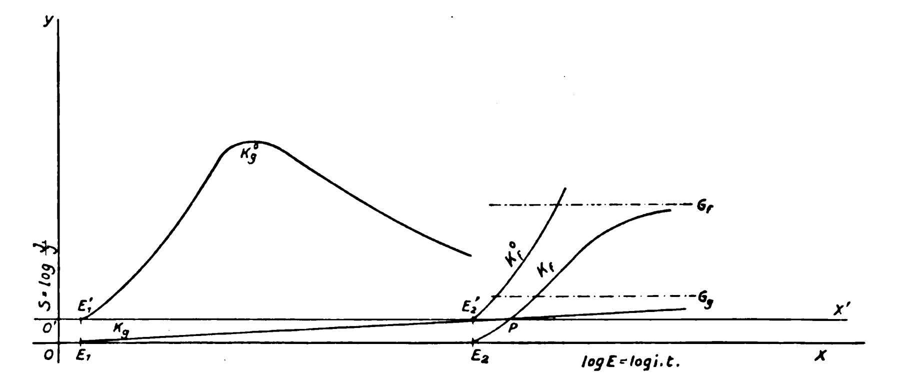
Die direkte Beobachtung lehrt, daß der sichtbare Teil der Kurve K_g erst nach einer großen Exposition in den fast horizontalen Teil b übergeht, und daß dieser Übergang in der graphischen Darstellung mehr oder weniger mit demselben der Kurve K_f zusammenfällt. (Dieser Versuch wurde mit einer hochempfindlichen Ilfordplatte und einer Lippmannplatte ausgeführt, welche beide zuvor während 10 Minuten in einer 10$^0/_0$igen $AgNO_3$-Lösung gebadet, 1 Stunde gewaschen und getrocknet wurden.) Die Ursache hierzu liegt in folgendem begründet: Die Silberhaloidschichten zeigen eine große Neigung unter der Oberfläche der groben Körner infolge der Diffusionshinderung des freigewordenen Halogens und der Abwesenheit eines chemischen Sensibilisators in photochemische Gleichgewichtszustände zu geraten; und ferner wird die Lichtintensität in den tieferen Schichten der groben Körner durch die Absorption des Lichtes in den photochemischen Zersetzungsprodukten an der Kornoberfläche verringert; Umstände, welchen man bei den ultra-mikroskopischen Körnern des Silberhaloidgels kaum mehr Rechnung zu tragen braucht.

Man muß also die Kurve K_g in der Figur wiedergeben in der Form einer fast ganz horizontal verlaufenden Kurve.

Denken wir uns jetzt, daß OO' in der graphischen Darstellung stark übertrieben die Schwärzung ist, welche nötig ist, um sichtbar werden zu können, mit andern Worten, daß der ganze latente

Zersetzungsprozeß unter der Abszisse $O'X'$ verlaufe. Dann wird also der Schnittpunkt P unter $O'X'$ liegen können, wenn tg α_g klein ist oder wenn E_2 relativ nahe bei O liegt. In diesem Falle beobachtet man bei der sichtbaren photochemischen Zersetzung, daß die ungereifte feinkörnige Emulsion eine höhere Lichtempfindlichkeit besitzt, als die gereifte, grobkörnige Emulsion.

Die latente photochemische Zersetzung wird durch den Entwicklungsprozeß sichtbar gemacht. Die Schwärzungskurve K_g^0, erhalten durch die Entwicklung der Kurve K_g, wird bei E_1' ($O'E_1' =$



OE_1) anfangen und den allgemeinen Typus besitzen, wie das in der Figur angegeben ist. Dahingegen kann die Schwärzungskurve K_f^0, erhalten durch die Entwicklung der Kurve K_f, erst bei E_2' ($O'E_2' = OE_2$) anfangen und denselben allgemeinen Verlauf haben, mit andern Worten, bei der latenten photochemischen Zersetzung wird die feinkörnige Emulsion eine geringere Lichtempfindlichkeit (richtiger: Entwicklungsfähigkeit) besitzen, als die grobkörnige Emulsion.

Der im Anfange erwähnte Widerspruch ist also nur ein scheinbarer und die Frage kann in der angegebenen Weise schon teilweise gelöst werden. Das sensitometrische Problem, das Verhältnis zwischen dem Schwellenwert und der photochemischen Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberhaloids, bleibt bestehen.

Scheveningen, April 1910.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 6.

Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System.

Von

H. Kayser.

Seitdem das Bogenspektrum des Eisens die Normalen liefert, welche zur Bestimmung der Wellenlängen aller Spektrallinien benutzt werden, ist viel Mühe auf die genaue Messung der Eisenlinien verwendet worden. Ich selbst habe in Gemeinschaft mit Runge im Jahre 1888 eine Tabelle[1]) des Eisenspektrums herausgegeben, für welche mit Konkavgittern nach der Koinzidenzmethode die Wellenlängen aller Linien zwischen 6750 und 2230 A bestimmt wurden, welche im Bogen zwischen Stäben aus gewöhnlichem Eisen auftreten. Die benutzten Gitter waren wenig vollkommen; die Messungen bezogen sich auf einen Wert der D-Linien, den Rowland damals seinen Messungen zugrunde legte; der langwellige Teil erwies sich zu jener Zeit als nicht genügend photographierbar, wurde daher durch okulare Messung mit Spektrometer und ebenem Gitter gewonnen; meine Meßvorrichtung war recht mangelhaft, — kurz, die Messungen waren unvollkommen, auch schon weil es meine ersten spektroskopischen Messungen waren.

Als kurz darauf Rowland einen anderen Wert für die D-Linien annahm, und ich ein ausgezeichnetes Konkavgitter erhielt, habe ich, wieder in Gemeinschaft mit Runge, für eine Reihe von Linien zwischen 6593 und 2214 neue Messungen[2]) ausgeführt. Sie wurden für kürzere Wellenlängen, bis 3417, nach der Koinzidenzmethode gewonnen, für längere dagegen durch Interpolation zwischen Rowlandschen Normalen und bezogen sich auf $D_1 = 5896{,}16$.

Vielfache Benutzung dieser Zahlen und anderer Rowlandscher Normalen führten mich zu der Überzeugung, daß die Rowlandschen Messungen nicht so genau seien, wie ich und andere angenommen hatten, daß vielmehr bei einzelnen Linien ziemlich erheb-

liche individuelle Fehler vorkommen. Ich habe daher im Jahre 1901 abermals eine Liste[3]) von Eisenlinien veröffentlicht, welche von 4494 bis 2327 reicht und die individuellen Fehler bei Rowland dadurch zu verringern sucht, daß jede Linie zwischen möglichst vielen und verschiedenen Normalen interpoliert wird, und dann der Mittelwert aller Bestimmungen genommen wird.

Daß der absolute Wert, von welchem Rowland ausgegangen war, falsch sei, wurde durch die bekannte absolute Messung der Cadmiumlinien durch Michelson ersichtlich; indessen wäre dieser Fehler ohne Bedeutung für die spektroskopische Messung gewesen. Anders war es mit der Entdeckung von Fabry und Perot,[4]) daß in den Rowlandschen Messungen von rot bis ultraviolett langsame periodische Schwankungen vorkommen, die bis zu etwa 0,02 A nach beiden Seiten gehen. Sie stecken natürlich auch in meinen ausgeglichenen Tabellen.

Damit war zweifellos erwiesen, daß Rowlands Messungen überhaupt nicht brauchbar sind, wenn man eine Genauigkeit von einigen Tausendstel A erstrebt, die für alle scharfen Linien — und das ist die Mehrzahl aller Bogenlinien — mit guten Gittern sicher zu erreichen ist. Daher hat die internationale Vereinigung für Sonnenforschung beschlossen,[5]) ein neues System von Eisennormalen aufzustellen. Dabei soll von dem wahren Wert der roten Cadmiumlinie ausgegangen werden, der Normalen erster Ordnung. Durch Interferenzmethoden sollen einzelne Linien des Eisenbogenspektrums in Abständen von etwa 50 A an die Cadmiumlinie angeschlossen werden, die Normalen zweiter Ordnung. Endlich sollen durch Interpolation zwischen letzteren mit Hilfe von Gitteraufnahmen die Wellenlängen von Eisenlinien in Abständen von 5—10 A ermittelt werden, die Normalen dritter Ordnung.

Normalen zweiter Ordnung sind durch Fabry und Buisson[6]) zwischen den Grenzen 6494 und 2373 bestimmt worden; nach dem gleichen Verfahren haben Eversheim[7]) zwischen 6945 und 4282 und Pfund[8]) zwischen 6494 und 4282 gemessen. Eine Vergleichung der drei Messungsreihen zeigt, daß die Resultate leider nicht so genau sind, wie es nach den Angaben der einzelnen Beobachter über ihre wahrscheinlichen Fehler zu erwarten wäre. Die größte Differenz erreicht mehrfach den Betrag von 0,005 A, einmal sogar 0,007 A. Man wird daher nur annehmen können, daß der Mittelwert aus den drei Bestimmungen auf 0,003 A richtig ist. Immerhin ist der Fortschritt gegen Rowland sehr groß; die Ge-

nauigkeit ist um eine Dezimale weiter hinausgeschoben und damit wohl die Grenze erreicht, welche bei der Beschaffenheit der Spektrallinien für absehbare Zeit Bedeutung hat.

Es blieb nun die Aufgabe, durch Interpolation zwischen den Mittelwerten der Normalen zweiter Ordnung die Normalen dritter Ordnung zu ermitteln, zunächst natürlich nur soweit die drei unabhängigen Messungen reichen, also zwischen 6494 und 4282. Ich habe mich dieser Arbeit unterzogen und hoffe, daß gleiche Messungen auch von anderer Seite möglichst bald wiederholt werden, damit wir in den Mittelwerten solcher Messungen endlich ein zuverlässiges System von Normalen erhalten.

Ich habe nur Platten benutzt, welche mit meinem besten Konkavgitter aufgenommen worden sind. Dasselbe besitzt 20000 Linien per inch, ist 6 inch breit bei 6,5 m Krümmungsradius. Die Aufnahmen sind in der zweiten oder dritten Ordnung gemacht; aus vielen, die in den letzten 10 Jahren gemacht sind, wurden die besten ausgewählt. Die Aufnahmen sind zum kleinsten Teil von mir selbst und Prof. Konen, zum größten Teil von Prof. Eversheim und namentlich Dr. Bachem gemacht worden.

Bei der Auswahl der zu messenden Linien habe ich darauf Wert gelegt, daß die Linien möglichst scharf sind und möglichst leicht erscheinen, also stark sind. In manchen Fällen widersprechen sich diese Bedingungen, in einzelnen Teilen des Spektrums sind recht geeignete Linien überhaupt nicht vorhanden. Am ungünstigsten ist das Gebiet von 5700—5900; hier habe ich einige Linien von Nickel benutzt, die im käuflichen Eisen leicht erscheinen; ferner, oberhalb 5800 eine Reihe von Linien, die ziemlich schwach und nicht scharf sind, im Rowlandschen Verzeichnis der Sonnenlinien fehlen, und wahrscheinlich zu den Banden des Eisens oder Eisenoxyds gehören, im Bogen aber in der Regel genügend stark erscheinen. — Da ich gewöhnliches Eisen benutzt habe, mögen auch sonst noch einige Linien nicht zum Eisen selbst, sondern zu Verunreinigungen gehören.

Es standen zwei Methoden zur Messung offen: entweder konnte man zwischen je zwei benachbarten Normalen messen, diese somit als richtig betrachten; oder man konnte stets Stücke zwischen je drei oder mehr benachbarten Normalen messen, somit dieselbe Linie aus verschiedenen Normalen bestimmen und den Mittelwert nehmen. Ich habe mich für das letztere Verfahren entschieden, weil dabei auch die Fehler der Normalen zweiter Ordnung aus-

geglichen werden, und man interpolierte Werte für diese Normalen selbst erhält. Dabei zeigte sich sehr deutlich, daß die Normalen zweiter Ordnung noch Fehler besitzen, und daß die Messung bester Platten größere Genauigkeit zuläßt, als sie den Normalen zweiter Ordnung zukommt. Wurde dieselbe scharfe Linie auf verschiedenen Platten mittels derselben Normalen bestimmt, so fanden sich selten Differenzen, die einige Tausendstel überschritten, während bei Anwendung anderer Normalen öfter Differenzen bis zu 0,01 A vorkamen.

Ein Beispiel möge das zeigen. Die Linie 4654,495 wurde durch Anschluß an fünf verschiedene Normalenpaare je zweimal bestimmt.

Aus	4547	und	4678	ergab	sich	4654,493	und	,490
„	4592	„	4707	„	„	4654,493	„	,492
„	4602	„	4707	„	„	4654,494	„	,493,
dagegen aus	4647	„	4707	„	„	4654,503	„	,507
„	4647	„	4736	„	„	4654,505	„	,503.

Da durch Mittelnehmen ein gewisser Ausgleich solcher Abweichungen zustande kommt, kann ich annehmen, daß meine Normalen dritter Ordnung im allgemeinen ebenso richtig sind, wie die Normalen zweiter Ordnung.

Wie schon bemerkt, sind auf diese Weise auch die Werte für die Linien, welche Normalen zweiter Ordnung sind, durch Interpolation zwischen anderen Normalen zweiter Ordnung erhalten worden. Sie stimmen im allgemeinen mit dem Mittelwert der Interferenzmessungen befriedigend überein. In 53 von den vorhandenen 67 Fällen liegt die Differenz zwischen 0 und 0,004 A, und es ist dadurch eine schöne Bestätigung für die Genauigkeit der Interferenzmessungen gewonnen.

Aber es finden sich einige Linien, für welche das nicht gilt: zweimal kommt die Differenz 0,010 vor, einmal die Differenz 0,012 (bei 6430), und zweimal sogar 0,015 (bei Ni 5892 und Fe 5934). Den Grund dieser großen Abweichungen kann ich mir nicht erklären. Freilich handelt es sich fast durchweg um Linien aus dem gelben und roten Teil des Spektrums, in welchem die Linien überhaupt unschärfer sind und längere Expositionszeiten nötig sind, so daß sich Fehler sowohl bei der Interferenzmethode, als auch bei der Gittermethode leichter einschleichen können; allein dann sollte man erwarten, daß alle Linien in diesen Bezirken schlechter übereinstimmen und daß auch die Interferenzbeobachtungen geringere Übereinstimmung zeigen, was beides nur teilweise zutrifft. So muß die Aufklärung weiteren Messungen überlassen bleiben.

Ich habe die Messungen auf einer Maschine von Wolz ausgeführt, deren kleine Schraubenfehler ich vorher sorgfältig bestimmt habe. Die Ganghöhe der Schraube beträgt 0,3 mm, 1 Tausendstel der Revolution wurde abgelesen. Auf den Platten zweiter Ordnung entspricht nahezu 1 A einem Millimeter. — Die Platten sind stets sowohl von kurzen nach langen, wie von langen nach kurzen Wellen unter dem Fadenkreuz vorbeigeführt worden. Jede Linie ist wenigstens auf zwei, meist auf mehr Platten gemessen worden; die Mittel wurden schließlich aus 8—20 Messungen berechnet.

Ich gebe in der folgenden Tabelle meine Resultate: die erste Kolonne enthält die Mittelwerte der Wellenlängen, die zweite eine Schätzung der Intensität, wobei 1 die geringste, 10 die größte Intensität bedeutet; mit R bezeichne ich umgekehrte, mit u unscharfe Linien. Die dritte Kolonne gibt den mittleren Fehler des Mittels. Die vierte und fünfte Kolonne enthält den Wert der Linie nach dem Rowlandschen Verzeichnis der Fraunhoferschen Linien und die Abweichung gegen meine Messung. Wenn die Rowlandsche Zahl eingeklammert ist, so bedeutet das, daß Rowland sie ohne Angabe des chemischen Ursprungs führt; es kann sich in solchen Fällen um Linien von Verunreinigungen handeln. — Die folgenden drei Kolonnen endlich geben die Interferenzmessungen nach Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund.

Der Vergleich mit Rowland zeigt, daß die Differenzen gegen das internationale System von 0,16 bei 4100 mit Schwankungen bis etwa 0,21 bei 6500 steigen. Da alle Messungen, die bisher nach dem Rowlandschen System ausgeführt worden sind, an denselben Schwankungen teilnehmen, außerdem durch die individuellen Fehler der gerade benutzten Normalen gefälscht sind — abgesehen von ihren eigenen Meßfehlern —, so sieht man, daß man alle bisherigen Messungen im sichtbaren Spektrum mit einer Genauigkeit, welche ihrer eigenen völlig entspricht, durch Addition von etwa 0,18 A auf das internationale System reduzieren kann. Die umständliche Reduktion durch Multiplikation mit verschiedenen Faktoren, wie sie Hartmann berechnet, ist zwar theoretisch richtiger, praktisch aber ganz überflüssig. — Wie groß die individuellen Fehler bei Rowland sind, erkennt man an vielen Stellen aus den Differenzen. Man vergleiche z. B. die benachbarten Linien 6020, 6021, 6024, deren Differenzen 0,234, 0,195, 0,234 betragen; oder die Linien 5563, 5565, 5569 mit den Differenzen 0,216, 0,246, 0,218 usw.

Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens.

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.
4118,553	3	1	708	155			
21,807	1	1	963	156			
27,615	2	1	767	152			
32,064	6	1	235	171			
34,684	3	1	840	156	685		
37,003	3	1	156	153			
43,421	4	1	572	151			
43,873	7	1	038	165			
47.674	2	1	836	162	677		
54,506	2	1	667	161			
56,806	2	1	970	164			
70,906	2	1	068	162			
75,642	2	1	806	164			
84,894	2	1	058	164			
87,050	4	1	204	154			
87,807	4	1	943	136			
91,441	4	1	595	154	441		
91,677	1	2	843	166			
98,307	4	2	494	187			
99,099	4	1	267	168			
4202,030	5	1	198	168			
10,357	2	1	494	137			
16,185	3	1	351	166			
19,365	3	1	516	151			
22,220	3	1	382	162			
27,440	2	1	606	166			
33,610	3	1	772	162	615		
38,824	3	1	970	146			
47,437	3	1	591	154			
50,129	4	1	287	158			
50,789	5	1	945	156			
54,334	2	1	505 Cr	171			
60,484	7	1	640	156			
67,828	2	1	985	157			
71,163	6	1	325	162			
71,745	7 R	1	934	189			
71,838	2	2	045	207			
82,404	4	1	565	161	407	408	410
94,124	4	1	301	177			
99,243	5	1	410	167			
4307,872	6 R	2	907 Ca	135			
07,945	4 R	2	081	136			
15,089	4	1	262	173	089	089	092
25,763	8 R	1	939	176			
37,053	4	1	216	163			
52,740	4	1	908	168	741	741	742
58,500	2	1	670	170			
69,767	3	2	941	174			
75,930	4	1	107	177	935	934	
83,552	10 R	1	720	168			
90,950	2	1	123	173			
4404,753	8 R	1	927	174			
15,125	6 R	1	293	168			
22,562	3	1	741	179			
27,314	4	1	482	168	314	313	314

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
4430,618	3	1	785	167				
42,343	4	1	510	167				
47,723	4	1	892	169				
54,382	3	1	552	170				
59,120	3	1	301	181				
61,652	4	• 1	818	166				
66,553	4	1	727	174	554	557		
69,382	4	1	545	163				
82,163	3	1	338	175				
82,266	4	1	438	172				
89,744	3	1	911	167				
90,088	2	1	253	165				
94,571	4	1	738	167	572	571	572	
4514,192	1	1	358	166				
17,530	2	1	702	172				
25,152	3	1	314	162				
28,622	4	2	798	176		622		
31,159	3	1	327	168	155		154	
47,859	3	1	024	165	854	853		
56,127	3	1	306	179				
66,526	1	1	693	167				
74,729	1	1	899	170				
81,527	2	1	693	166				
87,135	1	1	308	173				
92,656	3	1	840	184	658	658		
98,136	2	3	303	167				
4602,004	2	2	183	179				
02,945	4	2	126	181	944	948		
11,295	3	1	469	174				
13,225	2	3	386	161				
19,295	3	3	468	173				
25,064	4	1	227	163				
32,917	3	1	100	183				
37,517	3	1	685	168				
38,019	3	1	193	174				
47,436	3	1	617	181	437	441		
54,495	3	1	672	177				
54,639	3	1	800	161				
67,457	3	2	626	169				
68,148	3	1	331	183				
73,167	3	2	347	180				
78,854	4	2	027	173	855			
83,580	2	1	745	165				
91,415	3	1	602	187				
4707,289	3	1	457	168	287	292		
07,492	1	2	(672)	180				
10,280	2	1	471	191				
20,999	1	1	179	180				
27,438	1	1	582	144				
33,592	2	1	779	187				
36,787	4	2	963	176	785	787		
41,530	2	1	718	188				
45,802	2	2	992	190				
54,049	—	1	225	176	046	049		Mn
57,576	2	1	771	195				
62,371	—	1	567	186				Mn
66,422	—	2	621	199				Mn

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
4772,816	2	2	007	191				
79,439	1	2	634	195				
83,436	—	2	613	177				Mn
86,811	2	2	003	192				
89,651	2	1	849	198	657	658		
98,278	2	3	453	175				
4800,653	2	2	842	189				
02,886	1	2	072	186				
07,735	1	3	900	165				
23,523	—	1	697	174	521	523		Mn
32,734	2	1	905	171				
39,546	2	1	735	189				
43,161	2	1	336	175				
45,652	1	1	843	191				
55,693	1	1	859	166				
59,754	4	1	928	174	756	758	755	
63,664	1	1	833	169				
71,333	5	1	512	179				
72,155	4	1	332	177				
78,229	4	1	407	178	226	224	223	
81,724	2	2	904	180				
82,166	2	2	336	170				
85,445	3	1	620	175				
90,771	5	1	948	177				
91,510	6	1	683	173				
4903,323	4	1	502	179	324	327	325	
10,031	2	1	198	167				
19,014	5	1	174	160	006	007	005	
20,523	7	1	685	162				
24,777	2	1	956	179				
30,348	1	1	486	138				
38,195	2	1	350	155				
38,830	3	1	997	167				
46,408	2	1	568	160				
50,140	1	2	291	151				
57,303	4	1	480	177				
57,609	5	1	785	176				
66,105	3	1	270	165	104	105		
70,506	1	1	671	165				
78,620	2	1	785	165				
82,529	3	1	682	153				
85,274	3	1	432	158				
85,569	3	1	730	161				
94,139	2	1	316	177				
5001,884	3	1	044	160	880	885	883	
05,732	3	1	896	164				
06,136	4	1	306	170				
12,070	3	2	252	182	072	074		
14,958	3	2	123	165				
22,258	2	1	414	156				
28,136	2	2	308	172				
39,264	2	1	428	164				
41,079	2	1	255	176				
41,758	2	2	936	178				
49,825	3	1	008	183	827	827		
51,640	4	1	825	185				
68,786	3	1	944	158				

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
5074,740	3	1	932	192				
79,231	2	1	409	178				
79,751	2	1	921	170				
83,346	2	1	518	172	343	346		
90,782	2	1	954	172				
96,999	2	1	175	176				
5107,462	3	3	619	157				
07,650	3	1	823	173				
10,412	3	1	574	162	415	414		
23,729	2	1	899	170				
27,366	2	1	533	167				
31,482	3	1	642	160				
33,675	1	1	870	195				
39,268	3	1	427	159				
39,482	4	1	644	162				
42,934	2	1	111	177				
50,841	2	1	020	179				
51,915	2	2	087	172				
62,310	3u	2	449	139				
67,488	4	1	678	190	492	491	493	
74,184	1	1	—					
87,928	1	1	079	151				
91,477	3	1	629	152		473		
92,362	4	1	523	161	362			
94,946	3	1	941	195				
98,717	2	1	888	171				
5202,341	2	1	516	175				
08,619	1	1	776	157				
15,193	2	1	353	160				
16,275	2	1	437	162				
17,403	2	1	552	149				
26,874	3	1	043	169				
27,185	4	1	362	177				
29,843	2	1	030	187				
32,960	5	1	122	162	958	958	956	
42,495	2	1	658	163				
54,959	1	1	121	162				
59,740	1	1	(912)	172				
63,319	2	1	486	167				
66,574	4	1	738	164	568	569		
69,535	6	1	723	188				
70,354	4	2	558	204				
73,176	2	1	339	163				
73,378	2	1	558	180				
81,806	4	1	971	165				
83,635	4	1	802	167				
5302,314	3	1	480	166	316	316		
07,364	2	1	541	177				
24,197	5	2	373	176	196	196		
28,040	5	1	236	176				
28,532	4	1	{696 {747	189				
32,904	3	1	089	185				
39,947	3	1	121	174				
41,027	4	1	213	186				
53,390	2	2	571	181				
64,862	3u	1	069	207				

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
5365,404	2	1	596	192				
71,490	3	2	734	244	498	493		
79,583	2	2	775	192				
83,360	5	2u	578	218				
89,482	2	3u	683	201				
93,186	4	1	375	189				
5400,510	2	2	711	201				
05,778	5	1	989	211	780	780		
10,902	3	1	124	222				
15,184	4u	1	416	232				
24,050	5u	2	290	240				
29,701	5	1	911	211				
34,527	4	1	740	213	530	524	529	
45,037	2	1	259	222				
46,918	4	1	130	212				
55,439	2	1	671	232				
55,616	3	1	834	218	616	611	915	
62,964	2	1	174	210				
63,272	3	1	494	222				
66,424	2	1	609	185				
73,910	2	1	113	203				
76,294	2	1	500	206				
76,581	3	1	778	197				
87,768	2	2	959	191				
97,521	4	1	735	214				
5501,469	4	1	683	214				
06,783	4	1	000	217				
09,529	1	1	(756)	227				
25,559	2	1	765	206				
35,420	3	1	644	224	418			
43,184	2	1	414	230				
43,944	2	2	157	213				
54,878	2	1	122	244				
63,608	3	1	824	216				
65,685	3	2	931	246				
69,630	4	1	848	218	632	636		
72,858	5	1	075	217				
76,102	3	1	320	218				
86,774	7	1	991	217	770	773	770	
98,292	2	2	524	232				
5602,962	3	2	186	224				
15,667	8	1	877	210	658	662	657	
24,562	4	1	769	207				
38,289	2u	2	488	199				
48,323	2	1	(503)	180				
58,846	4	1	052	206	835	838		
62,537	3	2	744	207				
75,305	2u	2	—	—				
82,222	1u	2	427	205				Ni
92,220	2	1	—	—				
5701,561	3	1	772	211				
09,394	4	1	601	207	396			
09,584		1	775	191				Ni
15,111	3	1	308	197				
17,863	2	1	055	192				
31,774	3	3	984	210				
48,381		3	576	195				Ni

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
5753,142	3	1	344	202				
54,687		1	881	194				Ni
63,014	4	1	218	204	013	013		
82,156	1	3	—	—				
91,044	1	3	243	199				
5805,212		3	441	228	211			Ni
08,750	1 u	2	—	—				
17,044	1 u	3	—	—				
30,562	1 u	3	—	—				
32,783	1 u	3	—	—				
42,641	1 u	3	—	—				
46,996		3	221	225				Ni
54,420	1 u	3	—					
57,753		3	976	223	760	759		Ni
62,322	4	2	582	260				
72,897	1	3	—	—				
77,959	1	3	—	—				
83,822	2	3	028	206				
92,897	4	3	097	200	882	881		Ni
5905,661	3	3	895	234				
14,142	4 u	3	335	193				
16,241	2	3	475	234				
30,152	3 u	3	406	254				
34,668	3	3	881	213	683			
52,739	3	3	943	204	739			
56,695	2	3	923	228				
75,354	2	2	575	221				
76,800	2	2	007	207				
83,709	3	2	908	199				
84,795	4	1	040	245				
87,045	3	1	290	245				
6003,029	3	1	239	210	039			
07,953	3	1	186	233				
08,580	4	1	785	205				
13,516		1	715	199				Mn
16,666		1	861	195				Mn
20,167	4 u	1	401	234				
21,821		1	016	195				Mn
24,047	5	1	281	234				
27,062	4	1	274	212	059			
42,092	2	1	315	223				
55,992	3	1	227	235				
65,489	5	2	709	220	493	493		
78,476	3	2	710	234				
89,581	2	2	787	206				
90,229	1	2	429	200				
96,708	1	3	880	172				
6102,182	4	3	392	210				
03,192	3	1 u	400	208				
27,927	2	1	124	197				
36,628	5	1	829	201				
37,012	1	1	210	198				
37,703	5	1	915	212	700			
47,844	2	1	040	196				
51,633	3	1	834	201				
57,740	4	1	945	205				
65,387	1	2	577	190				

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.
6173,350	3	1	553	203			
80,230	3	1	420	190			
91,568	5	1	779	211	569	568	566
6200,330	5	1	527	197			
13,438	4	1	644	206			
15,153	3	1	360	207			
19,289	4	1	494	205			
29,251	2	2	437	186			
30,734	6	1	943	209	732	736	729
32,669	3	1	856	187			
40,666	2	1	863	197			
46,345	4	1	535	190			
52,567	5	1	773	206			
54,269	3	1	456	187			
56,377	3	1	572	195			
65,145	3	1	348	203	147		
70,245	1 u	3	442	197			
80,631	2 u	3	833	202			
97,804	3	1	007	203			
6301,528	4	1	718	190			
02,522	3	1	709	187			
15,323	2	1	517	184			
15,822	2	1	028	206			
18,031	5	1	239	208	029	028	
22,198	2	1	907	209			
35,339	5	1	554	215	343	342	
36,850	5	1	048	198			
44,164	1 u	2	371	207			
55,045	2	1	246	201			
58,693	2 u	2	898	205			
75,206	1	3	(455)	249			
76,198	1	2	(385)	187			
80,754	2	1	958	204			
93,612	6	1	820	208	612	613	609
6400,036	8	3	217	181			
08,045	3	2	233	188			
11,673	4	1	865	192			
21,354	3	1	570	216			
30,848	4	3	066	217	859	862	
62,734	2	1	965	231			
72,631	1	1	(823)	192			
81,896	2	2	(098)	202			
94,994	7		213	219	994	994	990

Anmerkungen.

1) H. Kayser u. C. Runge. Abhandl. d. Berlin. Akad. d. Wiss. 1888.

2) H. Kayser u. C. Runge. Abhandl. d. Berlin. Akad. d. Wiss. 1890.

3) H. Kayser, Annal. d. Phys. (4) **3.** 195—203. 1900.

4) Ch. Fabry et A. Perot. Ann. de chim. et de phys. (7) **25.** 98—139. 1902.

5) Trans. internat. Union for solar research **1.** 230. 1906.

6) H. Buisson et Ch. Fabry, J. de phys. (4) **7.** 169—195. 1908.
7) P. Eversheim, Ann. d. Phys. (4) **30.** 815—839. 1909.
8) A. H. Pfund, Astrophys. Journ. **28.** 197—211. 1908.

Bonn, Oktober 1910.

Eingegangen am 31. Oktober 1910.

Ostwalds Gesetz der Umwandlungsstufen und die photochemische Zersetzung der Silberhaloide.

Von

A. P. H. Trivelli.

1. Die in meinen früheren Untersuchungen angenommene komplizierte photochemische Zersetzung der Silberhaloide, bei welcher unter sukzessiver Halogenabspaltung mehrere Subhaloide gebildet werden, ist möglich, wenn das Silberhaloid selbst eine komplizierte molekulare Struktur besitzt. Für die Subhaloidtheorie ist es also von Bedeutung, hierauf hinweisende Tatsachen anführen zu können. Die Stassschen Silberhaloidmodifikationen können dabei außer Betracht bleiben, weil die mechanische Verteilung des Silberhaloids dabei eine bedeutende Rolle spielt.[1])

Die in der Chemie üblichen Formeln AgCl, AgBr und AgJ sind als die einfachsten Formeln zu betrachten, welche insoweit verteidigt werden können, daß das einwertige Halogen sich mit dem einwertigen Silber zum Silberhaloid verbindet und daß das Silberhaloid durch elektrolytische Dissoziation $Ag^{\cdot}$ und Hal' bildet.

Dies sind jedoch noch keine Belege gegen die komplizierte Struktur des Silberhaloids, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß die Verbindung des einwertigen Halogens und des einwertigen Silbers eine bei gewöhnlicher Temperatur sehr labile Form des Silberhaloids AgHal liefert, welche durch Umwandlung in ein Polymeres sehr schnell in die stabilere Form übergeht, während dieser Prozeß in umgekehrter Reihenfolge der elektrolytischen Dissoziation vorangeht.

Die folgenden Tatsachen deuten denn auch ohne Zweifel auf die komplizierte Struktur des Silberhaloidmoleküls hin:

a) Bei 1753° wurde von Biltz und V. Meyer[2]) die Dampfdichte des Chlorsilbers auf 5,7 (in bezug auf Luft) bestimmt, während die Berechnung für das Molekulargewicht AgCl eine Dichte von

4,97 angibt. Der Dampf des Chlorsilbers ist also bei 1735° teilweise polymer.

b) H. W. Vogel[3]) hat bei Bromsilber eine Isomerie konstatiert; er unterschied blau- und violettempfindliches Bromsilber, welche sich auch beide der Reifung gegenüber verschieden verhielten.

c) Aus dem p-t-Diagramm von Bakhuis Roozeboom geht hervor, daß drei verschiedene Modifikationen (Polymorphie) des Jodsilbers bestehen, wovon nur zwei bekannt sind. Bei 146° wandelt sich das bei niedrigeren Temperaturen stabile hexagonale Jodsilber in das reguläre Jodsilber um, welche Umwandlung mit Kontraktion verbunden ist. Auch das geschmolzene Jodsilber dehnt sich beim Erkalten aus. Im allgemeinen wird eine Ausdehnung bei Erniedrigung der Temperatur durch die Bildung von polymeren Molekülen mit größerem Volumen erklärt.

2. Ostwalds Gesetz der Umwandlungsstufen sagt: „Beim Verlassen irgend eines Zustandes und dem Übergang in einen stabileren wird nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht, sondern der nächstliegende, d. h. der vorübergend oder dauernd beständige, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann."

Wendet man dieses Gesetz auf die photochemische Zersetzung des komplizierten Silberhaloidmoleküls an, so geht von selbst daraus hervor, daß die photochemische Zersetzung durch Subhaloide hindurch nach Silber und Halogen stattfinden wird, und daß dieses Gesetz als ein neuer Beleg gegen die Auffassung der direkten photochemischen Bildung von kolloidem Silber aus dem Silberhaloid zu betrachten ist.

3. Die Silberhaloide besitzen nur in festem Zustande die Fähigkeit, Subhaloide photochemisch zu bilden. Dies ist vom flüssigen Zustande noch unbekannt; sobald das Silberhaloid elektrolytisch gespalten ist oder als einfaches Molekül AgHal in Alkalihaloid oder Ammoniak in Lösung geht, verliert es diese Fähigkeit. Sogar eine langsame Reduktion von AgHal in Alkalihaloidlösung oder Ammoniak liefert nie ein Subhaloid, sondern immer direkt Silber als Reduktionsprodukt. Dahingegen können Lösungen des Silberhaloids in Entwicklern Subhaloide als Reduktionsprodukt liefern; fügt man jedoch dem Entwickler KBr oder NH_3 hinzu, so tritt, je nach dem Verhältnis zwischen der Konzentration des KBr oder NH_3 und demselben des Entwicklers, mehr oder weniger Silber neben dem Subhaloid auf. Die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidauflösung in

dem Entwickler läßt sich jedoch leider nicht untersuchen, weil der Entwickler das aufgelöste Silberhaloid selbst direkt reduziert.

Das durch Licht löslicher gemachte Silberhaloid hat also noch immer eine komplizierte Struktur und fällt in H_2O, KBr, NH_3 usw. in monomolekulares AgHal auseinander. Das ursprüngliche, unbelichtete, feste Silberhaloid hat also wahrscheinlich eine noch kompliziertere Struktur.

Anmerkungen.

1) K. Drucker, Zeitschr. f. Kolloidchemie 1909. (4) 216.
2) Ber. 1889. **22.** 725.
3) Handb. d. Phot. 1890. **I.** 162.

Über die Natur der Schaumschen Substanz B.

Von

A. P. H. Trivelli.

1. Nach einem ausführlichen Studium über die Solarisation und andere Umkehrungsphänomene (Herschel-, Clayden-, Villardeffekt usw.) bin ich[1]) zu dem Resultat gekommen, daß die photochemische Zersetzung der Silberhaloide auf die Stufenreaktion:

$$\text{Silberhaloid} \longrightarrow \alpha\text{-Subhaloid} \longrightarrow \beta\text{-Subhaloid} \qquad (1)$$

hinweist, worin das α-Subhaloid durch den Besitz der Keimeigenschaft entwicklungsfähig und das β-Subhaloid durch das Fehlen dieser Keimeigenschaft nicht entwicklungsfähig ist.

2. Von den vielen Versuchen, das Verhältnis zwischen der Schwärzung und der Exposition zu erklären, ist nur derjenige von K. Schaum[2]) gelungen, indem er nachwies, daß die Konzentrationskurve der Substanz C im Reaktionsschema

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D \qquad (2)$$

bei veränderlicher Exposition mit der charakteristischen Schwärzungskurve der photographischen Platte übereinstimmt; dadurch hat er die von mir aufgestellte Hypothese der photochemischen Stufenreaktion der Silberhaloide kräftig unterstützt. In den Serien (1) und (2) stimmen ja miteinander überein:

A = Silberhaloid,
B = ?
C = α-Subhaloid,
D = β-Subhaloid.

Dabei wird meine Zersetzungsserie durch die Einschaltung einer Substanz B, über deren Natur noch nichts bekannt ist, noch erweitert.

3. Wir setzen entprechend dem Reaktionsschema (2):

a = die ganze Quantität der Substanz A (Kornoberfläche Silberhaloid),
x_1 = die veränderte Quantität der Substanz A nach einer Zeit t,
x_2 = „ „ „ „ „ B „ „ „ t,
x_3 = „ „ „ „ „ C „ „ „ t,
k_1 = die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $A \longrightarrow B$,
k_2 = „ „ „ „ $B \longrightarrow C$,
k_3 = „ „ „ „ $C \longrightarrow D$,

ferner die Anfangskonzentration der Substanz $A = a$, die der Substanzen B, C und $D = 0$. Wenn man weiter annimmt, daß das in jedem Moment photochemisch veränderte Silber(sub)haloid der noch vorhandenen Quantität Silber(sub)haloid an der Oberfläche der Körner proportional ist und daß das Silber(sub)haloid dem gewöhnlichen Absorptionsgesetz folgt und wenn man weiter das einzelne Silberhaloidkörnchen als ein homogenes System betrachtet, indem man annimmt, daß die photochemisch freiwerdende gasförmige Phase durch Diffusion und durch das Vorhandensein eines chemischen Sensibilisators augenblicklich verschwindet (was annähernd richtig ist) und daß das photochemisch gebildete Subhaloid mit dem Silberhaloid eine feste Lösung bildet, so werden die photochemischen Zersetzungsgeschwindigkeiten für A, B und C bei einer bestimmten Lichtintensität i der Reihe nach wiedergegeben durch

$$\frac{d x_1}{d t} = k_1 i (a - x_1)$$

$$\frac{d x_2}{d t} = k_2 i (x_1 - x_2)$$

$$\frac{d x_3}{d t} = k_3 i (x_2 - x_3).$$

Hieraus folgt durch Integration für die Konzentrationen C_A, C_B und C_C von A, B und C:

$$C_A = a e^{-k_1 E} \tag{3}$$

$$C_B = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 E} - e^{-k_2 E}) \tag{4}$$

$$C_C = a k_1 k_2 \left\{ \frac{e^{-k_1 E}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} = \frac{e^{-k_2 E}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 E}}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)} \right\} \tag{5}$$

worin die Exposition $E = i t$.

(5) gibt die von K. Schaum gefundene Konzentrationskurve der Substanz C, welche mit der Schwärzungskurve der photographischen Platte übereinstimmt.

(4) gibt eine Kurve, welche in der photochemischen Induktionsperiode sich nicht an die Schwärzungskurve der photographischen Platte anschließt (jedoch mit derselben ein Maximum gemein hat). Dieser Ursache wegen kann die Substanz B, wie K. Schaum mit Recht in seiner schon obenerwähnten Untersuchung bemerkt, nicht mit dem entwicklungsfähigen α-Subhaloid identifiziert werden.

4. Die Annahme der Substanz B ist meiner Ansicht nach durch die folgenden Erwägungen motiviert:

a) Die meisten Fälle der photochemischen Induktion sind auf einfache, chemische Ursachen zurückzuführen, so daß man noch nicht das Bestehen einer besonderen Induktion anzunehmen braucht.

b) Die Substanz B erklärt, warum eine unter ihrem Schwellenwert belichtete photographische Platte eine geringe Erhöhung der Lichtempfindlichkeit (Photosensibilisation) zeigt.

c) Die Substanz B erklärt, warum eine im Dunkeln aufbewahrte hochempfindliche photographische Platte, welche sich langsam zersetzt, eine Lichtempfindlichkeitserhöhung zeigt (Autosensibilisation).

5. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Substanz B sich als ein Subhaloid, das noch halogenreicher ist als das α-Subhaloid, kennzeichnet. In einer Untersuchung über die Photochemie der Silber(sub)haloide habe ich[3]) schon meine negativen Resultate bei Versuchen, auch nur die geringste Andeutung des Bestehens eines solchen Subhaloids aufzuspüren, erwähnt.

Es bleibt also nur folgende Annahme übrig: In der Substanz B ein Silberhaloid mit andern Eigenschaften, als sie das ursprüngliche Silberhaloid aufweist, zu sehen. Dann ist die Frage, ob das Silberhaloid tatsächlich durch die Belichtung, die noch ohne Zersetzung verläuft, eine nachweisbare Veränderung erleidet.

6. Nach der Entwicklungstheorie von W. Ostwald,[4]) K. Schaum und W. Braun,[5]) welche von W. Scheffer[6]) mikroskopisch be-

stätigt wurde, verläuft der chemische Entwicklungsprozeß in drei Phasen:

a) das Silberhaloid löst sich in dem Entwickler auf;

b) das gelöste Silberhaloid wird durch den Entwickler reduziert;

c) die Reduktionsprodukte schlagen sich auf den photochemisch gebildeten Keimen nieder.

Hieraus geht schon sofort hervor, daß der Keim (α-Subhaloid) eine geringere Löslichkeit als das Silberhaloid besitzen muß und E. Englisch[7]) ist es auch wirklich gelungen, nachzuweisen, daß das Silberhaloid in einem schon weit vorgerückten Belichtungsstadium, wobei also die Oberfläche des Silberhaloidkornes größtenteils mit Subhaloid überdeckt ist, solch eine bedeutende Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit in Ammoniak zeigt, daß man in dieser Weise sogar Bilder „entwickeln" kann. Man kann also sagen, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Silberhaloids mit zunehmender Belichtungszeit durch Verringerung der Oberfläche des nicht zersetzten Silberhaloids der Körner verringert wird.

7. Bei einer „physikalischen" Entwicklung, wobei gelöstes Silbersalz in dem Entwickler enthalten ist, also das noch nicht zersetzte Silberhaloid der photographischen Platte keine Rolle spielt, erscheint das Bild einer belichteten Platte fast gleichzeitig an allen Stellen. Bei einer „chemischen" Entwicklung, wobei das nicht zersetzte Silberhaloid die Nährsubstanz für den Entwicklungsvorgang darstellt, ist dies jedoch ganz anders. Dabei fangen die stärker belichteten Stellen immer eher zu entwickeln an als die schwächer belichteten. Es ist auch ein in der Praxis der Entwicklung der belichteten photographischen Platte allgemein bekanntes Phänomen, daß die am schwächsten belichteten Stellen zuletzt zu entwickeln anfangen. Belichtet man eine Platte unter einem Chapman-Jonesschen Sensitometer in normaler Weise und entwickelt sie kurz bis die Felder 1 bis 5 erscheinen, so sind sogar unter dem Mikroskrop in den Feldern 15 und höher keine Spuren von Entwicklungskörnern nachzuweisen, während bei einem vergleichenden Versuche mit fortgesetzter Entwicklung noch eine kräftige Entwicklungsfahigkeit im Felde 15 zu beobachten ist.

Beim Maximum der Schwärzungskurve sind die Unterschiede im Anfange der Entwicklung so gering, daß sie außerhalb zuverlässiger Beobachtungsmöglichkeit liegen. Es ist nicht tunlich, die Zeit, welche für den Anfang der Entwicklung bei den verschieden belichteten Teilen einer photographischen Platte erforder-

lich ist, zahlenmäßig auszudrücken, weil die Bestimmung des Anfanges der sichtbaren Entwicklung durch einen psychischen Effekt, demzufolge man oft beim roten Licht auf der Platte einen Anfang der Schwärzung zu sehen glaubt, der sich später als nicht bestehend erweist, sehr unzuverlässig ist. Das Einzige, was man mit Bestimmtheit konstatieren kann, ist, daß die Entwicklungskörner bei den weniger belichteten Stellen immer später auftreten und daß beim Maximum der Schwärzungskurve diese Zeit der späteren Erscheinung so gering wird, daß man sie nicht mehr bemerken kann. Also mit andern Worten: die Kurve der Zeiten, wonach die Entwicklungskörner bei den verschieden belichteten Teilen einer photographischen Platte auftreten, verläuft ungefähr parallel mit der Schwärzungskurve und geht auch in ein Maximum über.

S. E. Sheppard und C. E. K. Mees[8]) teilen ebenfalls in ihrer vorzüglichen Arbeit: „Über die chemische Dynamik der Entwicklung" mit, „daß unter sonst gleichen Verhältnissen das Korn, das die meiste Belichtung enthält, am reaktionsfähigsten ist, und daß da die Entwicklung beginnt."

8. Wie kompliziert der „chemische" Entwicklungsprozeß auch sein möge, man darf doch vor dem Anfange der Entwicklung die Entwicklungsgeschwindigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Silberhaloids proportional setzen, weil die Komplikationen in der Entwicklungsreaktion erst bei weiterer Entwicklung merkbar auftreten. Nennen wir die Oberfläche des noch nicht zersetzten Silberhaloids auf den Körnern O, so ist die Lösungsgeschwindigkeit s des Silberhaloids per Volumeneinheit an der Oberfläche der Emulsion am allgemeinsten wiedergegeben durch die Formel

$$s = n\,O,$$

worin n einen komplizierten Faktor vorstellt.

Wenn nun das ursprüngliche Silberhaloid die Nährsubstanz für den Entwicklungsprozeß ist, so ist nach (3)

$$s = n \cdot a\,e^{-k_1 E},$$

d. h. die Lösungsgeschwindigkeit beim Anfange des Entwicklungsprozesses wird desto kleiner je größer E wird, oder mit andern Worten, die stärker belichteten Stellen der photographischen Platte werden später zu entwickeln anfangen als die schwächer belichteten Stellen. Dies ist mit der unter 7 angeführten Beobachtung nicht

in Übereinstimmung, also ist das ursprüngliche Silberhaloid auch nicht die Nährsubstanz für den chemischen Entwicklungsprozeß.

Wenn das durch die Belichtung in seinen Eigenschaften veränderte Silberhaloid, die Substanz B, die Nährsubstanz ist, so ist nach (4)

$$s = n \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 E} - e^{-k_2 E}),$$

d. h. die Auflösungsgeschwindigkeit beim Anfange des Entwicklungsprozesses wird desto größer, je größer E wird, oder mit andern Worten, die stärker belichteten Stellen der photographischen Platte werden eher zu entwickeln anfangen, als die schwächer belichteten Stellen, bis ein Maximum erreicht wird. Dieses ist, soweit die Genauigkeit der Beobachtung es zuläßt, mit der in 7 angeführten Untersuchung in Übereinstimmung.

Nach dieser Untersuchung hat man also in der Schaumschen Substanz B ein Silberhaloid zu sehen, welches größere Löslichkeit als das unbelichtete Silberhaloid besitzt.

9. Der Schwellenwert W der photographischen Platte wird also gegeben durch

$$W = W_A + W_B,$$

worin W_A der Schwellenwert des Silberhaloids A und W_B der Schwellenwert des Silberhaloids B ist. Es scheint mir, daß dieses Resultat sensitometrische Bedeutung besitzt.

10. Die Übereinstimmung der Serien (1) und (2) muß demzufolge geändert werden:

B = Silberhaloid,
C = α-Subhaloid,
D = β-Subhaloid,

so daß ich bei allen von mir aufgestellten photochemischen Zersetzungsserien nicht von dem ursprünglichen Silberhaloid, von der Substanz A des Schaumschen Reaktionsschemas, sondern, wie sich gezeigt hat, von der Substanz B ausgegangen bin.

Anmerkungen.

1) Königl. Akademie der Wissensch. 1908. 773. — Zeitschr. f. wiss. Phot. 1908. **VI.** 197, 237 und 273.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie. 1908. 483.

3) Königl. Akademie d. Wissensch. 1909. 707. — Zeitschr. f. wiss. Phot. 1910. **VIII.** 113.

4) W. Ostwalds Lehrb. d. allgem. Chemie. 1893. **2.** 1078.

5) Phot. Mitt. 1902; 229. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1902. 476.

6) Phot. Rundschau 1908. 125.

7) Diese Zeitschr. 1905. **II.** 416.

8) Diese Zeitschr. 1905. **III.** 362.

Scheveningen, April 1910.

Satzanastigmate aus drei miteinander verkitteten Linsen.
Erwiderung an Herrn W. Zschokke.

Von

Oskar Heimstädt.

In der Doppelnummer 7 und 8 des VIII. Bandes dieser Zeitschrift erhebt Herr Walter Zschokke einige Einwendungen gegen meine obengenannte Arbeit, die in Heft 3 dieses Bandes abgedruckt ist. Ich bemerke dazu folgendes:

Nach landläufigen Begriffen bilden die Satzanastigmate eine höhere Klasse von photographischen Objektiven als gewöhnliche Anastigmate, zu welchen auch das Objektiv „Dagor" gehört. Wandelt man durch konstruktive Maßnahmen irgend welcher Art einen gewöhnlichen Anastigmaten in ein Objektiv um, das auf die Bezeichnung „Satzanastigmat" Anspruch machen kann, so ist man berechtigt, von einer Verbesserung zu sprechen. Nur in diesem Sinne habe ich das Wort gebraucht. Die andere Auslegung erfolgte wohl nur in einer Absicht, die mit der Schlußbemerkung der Erwiderung Zchokkes, keine Polemik eröffnen zu wollen, gar seltsam kontrastiert.

Ein direkter Vergleich der beiden Kurven, welche die astigmatischen Fehlerreste der beiden fraglichen Objektive darstellen, ist unstatthaft. Ich habe in meiner Arbeit ausdrücklich bemerkt, daß die Ordinaten der Kurven Ib—IVb die Größe der bildseitigen Neigungswinkel angeben, wohingegen in der graphischen Darstellung Zschokkes offensichtlich die objektseitigen Bildwinkel eingetragen sind. Es würde das mit I bezeichnete Objektiv, das Neukombinar, beim direkten Vergleich beider Fehlerkurven zu kurz kommen.

Noch ein anderer Umstand muß bei diesem Vergleich berücksichtigt werden. Die Fehlerreste des Dagor treten innerhalb des brauchbaren Bildfeldes als astigmatische Differenzen, bei dem Neukombinar aber als reine Bildwölbung auf. Dieses muß insofern als Vorteil bezeichnet werden, als es dadurch möglich ist, jeden Punkt des Bildfeldes scharf einzustellen, worauf ich bereits hingewiesen habe. Ferner tritt bei größeren Neigungswinkeln die Kurve der Meridionalstrahlen ebenso wie die Kurve der Sagittalstrahlen hinter die Bildebene. Das aber bedeutet eine Vergrößerung des nutzbaren Bildwinkels. So z. B. deckt das Neukombinar F. 6,8 120 mm schon bei ganz geöffneter Blende das Format 13 × 18 cm in brauchbarer Weise. Man ersieht daraus, daß das Objektiv I auch als Doppelobjektiv den Vergleich mit dem Dagor auf keinen Fall zu scheuen hat, da es eine Reihe ihm eigentümlicher Vorzüge aufweist, welche die bessere Ebnung des Dagor voll aufwiegen.

Daß das Objektiv Dagor noch weiterer Verbesserung fähig sei, soll zugegeben werden. Es müßte aber dabei das Konstruktionsprinzip verwendet werden, welches bei den Satzanastigmaten aus drei verkitteten Linsen bereits benützt wurde, und das darin besteht, die Brechungsexponentendifferenz an der sammelnden Kittfläche möglichst groß, die an der zerstreuenden aber so klein zu machen, als es überhaupt mit Rücksicht auf die sphärischen Fehlerreste tunlich ist. Die Vorteile, die daraus erfließen, sind erhöhte Gebrauchsfähigkeit der Einzellinsen und Umwandlung der astigmatischen Differenzen als Zwischenfehler in reine Bildwölbung als Zwischenfehler. Die Vermutung liegt nahe, daß bei der nach Zschokkes Behauptung erfolgten Verbesserung des Dagor dieses Konstruktionsprinzip benützt wurde. Zschokke hätte sonst keinen Grund, sich hinter das Konstruktionsgeheimnis zu verschanzen, zumal einer neugierigen und genügend hartnäckigen Konkurrenz dieses Geheimnis zum Katalogpreis zur Verfügung steht. Oder wird seine Wahrung so weit getrieben, daß Objektive der verbesserten Art gar nicht zur Ausgabe gelangen?

In einem Punkte hat Zschokke recht. Der Satz: „Nur wenn eine Glaslinse so eingeführt wird, daß eine sammelnde Kittfläche entsteht, deren Krümmung stärker ist als die Krümmung der beiden äußeren an Luft grenzenden Flächen, scheint eine restlose Beseitigung der Koma wenigstens mit den heute zur Verfügung stehenden Gläsern nicht möglich zu sein" — könnte als unexakt bezeichnet werden. Exakter müßte es heißen: „deren Krümmung erheblich stärker

ist". — Die Protarlinse, deren sammelnde, der Blende ihre hohle Seite zuwendende Kittfläche nur wenig tiefer ist als die äußeren Flächen, kommt, da sie vollständig komafrei ist, nicht in Betracht. Dagegen muß ich diesen Satz in der eingeschränkten Form in bezug auf die Pantarlinsen aufrecht erhalten. Es wäre für mich natürlich ein Gewinn, wenn Zschokke mir Gelegenheit geben würde, diese Ansicht als irrig erkennen und korrigieren zu können.

Herr Zschokke behauptet noch, meine Ausführungen wären zum Teil „falsch". Diese Bezeichnung ist wohl nur unglücklich gewählt. Zschokke wollte sagen, daß manche meiner Anschauungen mit den seinigen nicht übereinstimmten. Das ist bedauerlich genug, deswegen müssen aber meine Ansichten nicht unbedingt „falsch" sein.

(Eingegangen am 18. August 1910.)

Die Symphanometrie in der Parallaxaufnahme.

Von

P. H. Eijkman, Scheveningen.

Vortrag gehalten auf dem Congrès International de Photographie, 1—6 août 1910, Bruxelles.

Mit 3 Figuren.

Zunächst will ich Ihre Aufmerksamkeit auf einige Erscheinungen richten, welche denjenigen, die praktisch auf dem Gebiete der Parallax-Photographie tätig waren, sehr wohl bekannt sind; da aber die Zahl der Praktiker sehr klein ist, handelt es sich noch um wenig bekannte Tatsachen.

Derjenige, der damit vertraut ist, wie eine Parallaxaufnahme zusammengesetzt wird, versteht sofort, daß, wenn man das Raster um eine halbe Liniendistanz seitlich verschiebt, man statt eines normalen Bildes ein pseudostereoskopisches Relief bekommt.

Wenn man nun das Raster auf der Platte anbringen will, kommt es vor, daß die Striche des Rasters nicht genau parallel gehen mit den schmalen Streifen, aus denen das Doppelbild der photographischen Platte besteht. Sofort erscheinen deutlich sichtbare, fast horizontale Zonen, welche in großer Anzahl die ganze Höhe der Platte einnehmen. Je schiefer das Raster liegt, desto schmäler sind die Zonen und je größer ist ihre Anzahl. Durch folgende Überlegung kann man diese eigentümliche Erscheinung deuten: Nimmt man an, daß an dem Unterrand das Raster die Platte in richtiger Weise deckt, dann bekommt man da die

richtige Stereoskopie; dasselbe wird auch der Fall sein an der höheren Stelle, wo jedesmal das Raster um eine ganze Strichweite verschoben ist. Genau zwischen zwei solchen Stellen ist aber Pseudostereoskopie. So bekommt man horizontale Bänder abwechselnd von Ortho- und Pseudo-Stereoskopie.

Eine zweite eigenartige Erscheinung hat man, wenn man bei dem Zusammenbringen nicht die richtige Distanz zwischen Raster und Platte beibehält; man sieht in diesem Falle vertikale Bänder entstehen von abwechselnder Ortho- und Pseudo-Stereoskopie. In diesem Falle sind nämlich die Bildstreifen zu eng aneinander (resp. zu weit auseinander), so daß ihre Distanz nicht mehr zu der Distanz der Striche des Rasters paßt. Wenn es an einer bestimmten Stelle in einer vertikalen Linie klappt, sieht man das Bild richtig, an einer andern Stelle aber haben Plattenstreifen und Raster sich gegenseitig verschoben, und man sieht das Bild pseudo-stereoskopisch; dies wiederholt sich auf bestimmte Abstände. Betrachtet man die Parallaxaufnahme von hinten, so bekommt man dasselbe; denn jetzt sind die Bildstreifen zu breit geworden für das Raster.

Jetzt will ich zu meinem eigentlichen Gegenstande kommen, zu der Parallaxaufnahme mit mathematischer Rekonstruktion der ursprünglichen Verhältnisse, wobei der aufgenommene Körper in normaler Größe und in der ursprünglichen Distanz wiedererscheint. Dies geschieht bei den üblichen Parallaxaufnahmen nicht; im Gegenteil, man bekommt eine Verkleinerung zu Gesicht und diese nicht einmal mit richtigen Maßverhältnissen. Meine Aufnahme hat einen besonderen Zweck, da namentlich mit Röntgenstrahlen diese Methode die einzig mögliche scheint, um eine stereoskopische Aufnahme gleichzeitig zu machen, was für die Bewegungsaufnahme mit Röntgenstrahlen eigentlich unentbehrlich ist. So bin ich auf meinem eigentlichen Gebiete angelangt, und bevor ich die Versuche mit Röntgenstrahlen selbst anstelle, habe ich angefangen einige Vorstudien mit gewöhnlicher Photographie zu machen, wobei die Hilfe meines Freundes Trivelli, der sich besonders in diese Technik eingearbeitet hat, besonders zu schätzen war. Wie ich die orthomorphen stereoskopischen Aufnahmen besonders mit Röntgenstrahlen mir denke, habe ich schon früher[1]) ausführlich auseinandergesetzt; für jetzt will

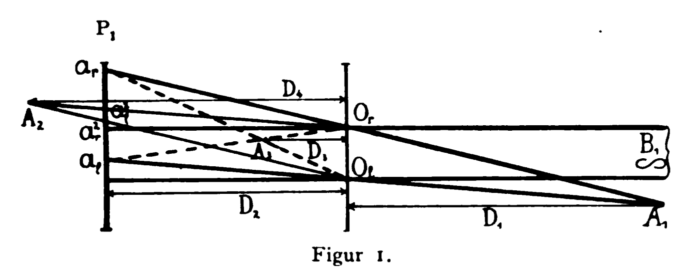
[1]) P. H. Eijkman, Stereoröntgenographie; Neue Anwendungen der Stereoskopie. Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen, Bd. XIII.

P. H. Eijkman, La radiographie stéréoscopique; Quelques nouvelles applications de la stéréoscopie. Annales d'Electrobiologie et de Radiologie août et septembre 1909.

ich mich darum auf die direkten Kameraaufnahmen der Parallaxe beschränken, wobei ich etwas über Pseudo-Stereoskopie vorausschicke.

Wenn man nach dem Ivesschen Verfahren mit der großen Linse eine Aufnahme macht, bekommt man eine Pseudo-Stereoskopie und diese kann man dadurch beseitigen, daß man das Raster um eine halbe Streifenbreite seitlich verschiebt. Ich nehme hierbei an, daß bei der Aufnahme nur von einer großen Linse und nicht von umkehrenden Prismen Gebrauch gemacht ist.

Die große Linse wirkt hier zu gleicher Zeit als Prisma, und auch bei den jetzt üblichen Parallaxen, welche künstlich aus zwei Einzelaufnahmen zusammengesetzt sind, hat man auch meistens eine Prismenwirkung imitiert, dadurch, daß man die Bilder zu viel zu-



Figur 1.

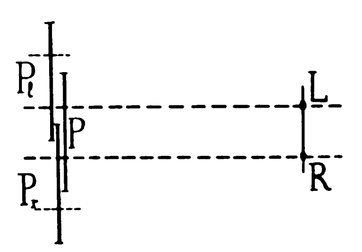
sammengeschoben hat. In all diesen Fällen kommt durch Rasterverschiebung die Pseudo-Stereoskopie zustande oder wird bezw. beseitigt. Auch bei einer gewöhnlichen stereoskopischen Aufnahme mit zwei Objektiven kommt bekanntlich Pseudo-Stereoskopie zustande, wenn man bas Bild mit prismatischen Gläsern besichtigt. Tut man es mit Konvexgläsern, wie die mathematische Rekonstruktion es verlangt, dann wird es kaum möglich, die Pseudo-Stereoskopie zu sehen, vor allem, wenn es sich um nahe Gegenstände handelt und dafür ist ein bestimmter Grund.

Denken wir uns in Figur 1 die Aufnahmeobjektive in O_l und O_r welche entsprechend der Augenbasis um 65 cm voneinander entfernt sind, und die photographische Platte in P_1. Ein Punkt B_1 auf unendliche Ferne wird seine Bilder in b_l und b_r geben, welche auch eine Entfernung von 65 cm haben. Wenn man an der Stelle der Objektive die Augen in O_l und O_r setzt, wird dieser Fernpunkt auch in unendlicher Ferne wieder gesehen. Man hat aber etwas ganz anderes, wenn man einen näheren Gegenstand betrachtet, z. B. A_1. Die Bilder a_l und a_r rücken dann mehr als 65 cm und die Augenachsen

müssen divergieren, was im Allgemeinen sich mit dem Begriff des stereoskopischen Sehens schlecht verträgt. Wollte man durch Verschieben des Rasters die Bilder für die Augen wechseln, dann bekäme man doch noch nicht die richtige Stereoskopie, denn der Bildpunkt entstünde in A_3 und die Entfernung D_3 von der Augenbasis ist eine ganz andere, wie diejenige D_1 der ursprünglichen Aufnahme.

Eine orthomorphe Parallaxaufnahme ist in dieser Weise unmöglich. Man kann sich aber auf verschiedene Weisen helfen.

Wünscht man die beiden Aufnahmen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander zu machen, so kann man das mit einer gewöhnlichen Kamera tun. Da das Bild später auf ungefähr 30 bis 60 cm Entfernung besehen werden muß, wählt man ein Objektiv von un-



Figur 2.

gefähr 30 cm Brennweite; wenn es sich um die Aufnahme weit entfernter Gegenstände handelt, kann die Brennweite bis auf 50 cm gehen. Das Objektiv und die Platte müssen beide seitwärts geschoben werden können, wie Figur 2 andeutet. Beabsichtigt man die richtige Aufnahme auf Platte P mit dem Objektiv in L und R auszuführen, so macht man die Aufnahmen mit dem Objektiv in L, d. h. $\frac{65\text{ mm}}{2}$ von der Mittellinie entfernt, wobei die Platte in P_l, d. h. 65 mm gegen die Mitte verschoben ist. Bei der Aufnahme aus R, schiebt man die Platte $2 \times 65 = 130$ mm nach rechts.

Es ist einleuchtend, daß durch diese Verschiebung (Figur 1) der Punkt a_r in a^2_r kommt und a_l in a^2_l, so daß der Punkt in A erscheint in der richtigen Distanz, da $D_4 = D_1$.

Dasselbe geschieht mit allen anderen Punkten; so bekommt man ein virtuelles Stereobild, welches eine mathematische Rekonstruktion des ursprünglichen Gegenstandes darstellt, d. h. nachdem man von der erhaltenen Negativplatte ein Positiv anfertigt und da-

vor das Linienraster anbringt. Ist die Kamera nur eingerichtet für Linsenverschiebung und nicht für Kassettenverschiebung, dann kann man auch analog der Methode, welche im Anfang mit Röntgenstrahlen angewandt wurde, die Platte stehen lassen und das Objekt verschieben. Theoretisch wäre das ganz richtig; da aber bei der Verschiebung des Objektes wahrscheinlich die Schatten auch verändert werden, ist diese Methode nicht zu empfehlen.

Eine zweite Methode besteht darin, daß man die Objektive mit Umkehrungsprismen versieht, nur bekommt man nicht das ursprüngliche Bild, sondern das Spiegelbild, aber in genauer Größe und Distanz. Dies kann man natürlich umgehen, dadurch, daß man den Gegenstand durch einen Spiegel aufnimmt.

Eine dritte Methode habe ich ausgeführt, indem wir (Figur 2) die Platte in P stehen ließen, aber das Bild von der einen Hauptachse auf die andere, durch zwei Parallelspiegel, welche eine Seitenverschiebung von 65 mm bewirkten, verschoben. Die beiden Aufnahmen wurden nicht gleichzeitig aufgenommen; dies würde aber durch ein zweites Spiegelpaar bewerkstelligt werden können.

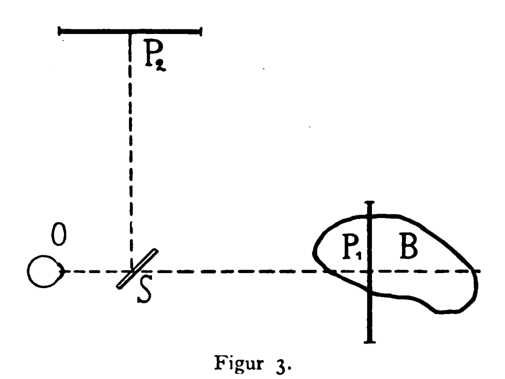
Man muß sich genau merken, wie groß die Distanz zwischen Platte uud dem hinteren Knotenpunkt des Objektives war, denn bei der Besichtigung müssen die Augen in derselben Entfernung gehalten werden. Am besten ist es, wenn man bei der Besichtigung die Eindrücke der Außenwelt ganz ausschließt und von Pappe einen Köcher macht, welcher innen ganz schwarz ist; an das eine Ende kommt die Parallaxplatte, an die andere Seite kommen die Augen. Die Länge muß natürlich genau der Aufnahmedistanz entsprechen. Ist alles richtig gemacht, dann sieht man das Stereobild in der richtigen Größe und Entfernung erscheinen.

Früher habe ich von mir gefundene Methoden beschrieben, nach denen man einem Stereobild die richtigen Maße entnehmen (Symphanometrie) und selbst danach in Wachs u. dgl. eine Abbildung in natürlicher Größe ausführen kann (Symphanoplastik). Diese Methode bezieht sich auch auf Parallaxaufnahmen und ist sehr einfach. In Figur 3 sei P_1 die Parallaxplatte und O die beiden Augen, welche das virtuelle Stereobild in wahrer Größe in B rekonstruiert sehen. Dasselbe geschieht auch, wenn man einen Spiegel in S auf 45^0 aufstellt und die Platte in P_2 so, daß $SP_1 = SP_2$. (Wir sehen davon ab, daß nicht das Bild selbst jetzt, sondern das Spiegelbild erscheint.)

Nimmt man den Spiegel halbdurchscheinend, dann kann man in jede Richtung in *B* einen Maßstab stecken und so direkt die Masse des virtuellen Bildes erhalten, welche denselben des ursprünglichen Objektes ähnlich sind.

Bringt man in *B* eine plastische Masse, so kann man das Bild *B* sofort abformen.

Wie schon gesagt, ich möchte gerne Parallaxaufnahmen mit Röntgenstrahlen fertigen; verschiedene Schwierigkeiten stehen dem aber im Wege. Um die Sache vorzubereiten, habe ich eine Aufnahme eines skelettierten Brustkorbes gemacht. Dieselbe zeigt das



Figur 3.

Objekt in richtiger Größe, in richtiger Entfernung, d. h. hinter der Platte. Ich habe dabei das gewöhnliche Raster gebraucht (40 Linien auf 1 cm). Dies wirkt ästhetisch sehr schön, wird aber für Röntgenstrahlen wohl zu fein sein.

Ich zeige dasselbe Bild, aufgenommen mit 5 mal stärkerem Raster, als 8 Linien auf 1 cm. Es wirkt zwar nicht so schön, doch könnte es für wissenschaftliche Zwecke genügen, um die Lage verschiedener Teile mit vollkommener Sicherheit festzustellen, und darauf kommt es eben an. Ich wäre schon froh, wenn ich dieses Resultat mit Röntgenstrahlen erreicht hätte. Hoffen wir, daß es uns in nächster Zukunft gelingen wird.

Referate.

Bücherbesprechungen.

International catalogue of scientific literature. Seventh annual issue. C. Physics, 504 pp. London 1909. M. 24.—,

Es hat dem großartigen internationalen Unternehmen einer alle Naturwissenschaften, Mathematik und Astronomie umfassenden, jährlich erscheinenden, einheitlichen Bibliographie nicht an Gegnern und nicht an Skeptikern gefehlt; ja man kann wohl sagen, daß eine gewisse Teilnahmlosigkeit des größeren Publikums sogar die Existenz des Kataloges ernstlich bedroht hat. Wenn nun auch diese Gefahr durch das neue internationale Abkommen dieses Jahres glücklich und hoffentlich für absehbare Zeiten abgewendet ist, so dürfen doch die Freunde des großen Werkes nicht erlahmen in ihrem Streben, dem Katalog eine immer ausgebreitetere Teilnahme zu gewinnen und immer größere wissenschaftliche Kreise zur aktiven Mitarbeit aufzufordern. Das Erscheinen des siebenten Bandes bietet dem Referenten dazu willkommene Gelegenheit. Man weiß, daß jeder Band des Intern. Catal. in ein nach Autoren geordnetes, Vollständigkeit erstrebendes Register der in einem gewissen Zeitraum Arbeiten und Bücher eines jeden Gebietes und in einen sachlichen Katalog zerfällt, in welchem die verschiedenen Arbeiten nach einem ingeniösen System von Bezifferung so geordnet sind, daß man ohne Zeitverlust alle Arbeiten finden kann, die einen bestimmten Gegenstand, z. B. Photochemie oder Spektroskopie betreffen. Es liegt auf der Hand, welchen Nutzen eine derartige, mit bibliothekarischer Akribie durchgeführte und von einem ganzen Stabe von Fachleuten gesammelte Bibliographie für jeden hat, der literarisch oder wissenschaftlich tätig ist. Es ist ebenso einleuchtend, welche Schwierigkeiten bei der Ausführung zu überwinden sind. Es gilt nicht nur, die Titel aller Arbeiten, die auf der ganzen Welt erscheinen, in absolut zuverlässiger Weise zu sammeln, es müssen vielmehr sämtliche Arbeiten durchgelesen, oder wenigstens durchgesehen werden. Bloße Zeitungsartikel ohne neuen Inhalt gehören nicht in den Katalog, auch nicht etwa populäre Darstellungen aus Jugendzeitschriften. Die Grenze ist freilich schwer zu ziehen und es erfordert besonderen Takt seitens der Mitarbeiter, um unnützen Ballast aus den ohnehin von Jahr zu Jahr anschwellenden Bänden fernzuhalten. Dann kommt die schwierige Arbeit des sachlichen Registrierens. So manche Arbeit enthält ganz andere Dinge, als ihr Titel vermuten läßt, und viele Publikationen können an zehn und mehr Stellen des Kataloges untergebracht werden. In allen Fällen das richtige zu treffen, ist oft schlechterdings nicht möglich. Man wird aber finden, daß es der Leitung des Kataloges bei dem neuen Bande C ebenso wie bei den früheren Bänden über Erwarten gut gelungen ist, die Mehrzahl der Arbeiten zu klassifizieren. Ich muß mir versagen, dies im einzelnen zu belegen. Die Autoren selbst würden indes dem Katalog einen Dienst erweisen und die Richtigkeit der Rubrizierung ihrer Arbeit sicher-

stellen, wenn sie jede neue Publikation nach dem System des Kataloges beziffern und Titel und Bezifferung dem deutschen Bureau der internationalen Bibliographie[1]) mitteilen wollten. Eine solche Anzeige würde zugleich den Vorteil haben, die Titel schneller zum Druck zu bringen, und die Vollständigkeit des Kataloges zu fördern, der sich ja auch die beste Redaktion nur asymptotisch nähern kann. Zu dem Wunsche um aktive Förderung des zugleich als gemeinsames Friedenswerk von 32 Ländern und Nationen hervorragenden und sympathischen Unternehmens füge ich die Empfehlung, den neuen Band zu Rate zu ziehen. Man wird finden, daß er, wie seine Vorgänger, nicht im Stiche läßt.

Konen.

Kongreß.

Vierte Konferenz der „International Union for Cooperation in Solar Research".

Die vierte Konferenz der „Solar Union" (erste St. Louis 1904, zweite Oxford 1905, dritte Paris 1907) fand in der Zeit vom 28. August bis 4. September unter lebhafter Beteiligung in Pasadena (Californien) statt. Eine größere Anzahl von Astronomen und Physikern vereinigten sich bereits am 17. August in Boston und nahmen an der elften Versammlung der „Astronomical and Astrophysical Society of Amerika" teil, welche ihre Sitzungen diesmal in den Räumen des Harvard Observatoriums (Direktor E. C. Pickering) abhielt. Von den 37 Vorträgen, welche gehalten wurden, seien die folgenden als von speziellem physikalischen Interesse genannt:

F. W. Very, On the need of adjustment of the data of terrestrial meteorology and of solar radiation, and on the „best" value of the „solar constant".

Derselbe: An independent method of determining the extratelluric solar radiation.

Derselbe: The outer radiant layer of the earth's atmosphere.

Derselbe: Some improvements in measures of intensity of spectral lines.

E. E. Banard, On the motion of the particles in the tail of Halley's comet on June 6, 1910.

D. P. Todd, On the steadiness of a balloon basket and the use of astronomical Instruments therein.

J. Stebbins, Some results with a selenium photometer.

F. Schlesinger, The rotation of the sun for different substances in the reversing layer.

W. S. Adams and H. C. Gale, The spectrum of the cromosphere and the application to it of some recent laboratory results.

[1]) Berlin SW. 48, Enckeplatz 3a. Das Bureau versendet auf Wunsch Anleitungen.

W. S. Adams, Some results of the study of the spectra of Sirius, Procyon and Arcturus with high dispersion (wie in Rowlands Sonnenatlas).

W. S. Adams and H. C. Gale, The spectrum of the electric spark under pressure.

S. A. Mitchell, Eclipse wave-lengths.

Von Boston fuhren die Teilnehmer der Konferenz gemeinsam nach Buffalo und Chicago und weiter mit der Santa-Fé-Route über Williams (Grand Canyon) nach Pasadena, wo sie bereits eine Reihe weiterer Mitglieder der Union vorfanden, die allein, teils auf nördlicheren Routen, teils auf demselben Wege angelangt waren.

Aus den Vereinigten Staaten waren u. a. anwesend: J. S. Ames, Ch. G. Abbot, W. S. Adams, W. W. Campbell, W. W. Coblentz, F. Ellerman, E. A. Fath, Mrs. W. Fleming, Ph. Fox, E. B. Frost, H. G. Gale, G. E. Hale, W. J. Humphreys, A. S. King, A. O. Leuschner, H. C. Lord, A. G. Mc. Adie, W. M. Mitchell, E. C. Pickering, W. G. Ritchey, H. N. Russell, Ch. St.-John, F. Sanford, F. Schlesinger, F. H. Seares, V. M. Slipher, F. Slocum, S. W. Stratton, F. R. Watson, H. C. Wilson; aus Canada: J. S. Plaskett; aus Deutschland: P. Eversheim, J. Hartmann, K. Haußmann, H. Kayser, H. Konen, F. Küstner, E. Pringsheim, K. Schwarzschild, H. Struve; aus England: A. L. Cortie, F. W. Dyson, A. Fowler, E. H. Hills, Sir J. Larmor, H. F. Newall, A. Schuster, H. H. Turner; aus Frankreich: Bosler, Chretien, A. Cotton, H. Deslandres, Ch. Fabry, M. Hamy, A. de la Baume Pluvinel, P. Puiseux; aus Holland: J. C. Kapteyn; aus Italien: A. Ricco; aus Österreich: J. von Hepperger; aus Rußland: J. O. Bäcklund, N. Donitch, A. Belopolsky; aus Schweden: J. Rydberg; aus der Schweiz: A. Wolfer.

Neben den Werkstätten in Pasadena, in denen bekanntlich die größten Reflektoren der Gegenwart gebaut werden, und den „offices“ konnten die Teilnehmer des Kongresses zunächst das vortrefflich eingerichtete spektroskopische Laboratorium des Sonnen-Observatoriums der „Carnegie-Institution of Washington“ in Augenschein nehmen. Alsdann begab sich die ganze Versammlung zu Fuß, auf Maultieren oder in Wagen auf den Gipfel des Mount Wilson, wo die Observatoriums-Gebäude nebst ihren Nebengebäuden gelegen sind. Während fünf Tagen, von denen der erste freilich fast ganz durch den Aufstieg in Anspruch genommen wurde, fanden alsdann die Sitzungen der Solar-Union unter wohl einzigartigen äußeren Umständen statt.

Vorträge über spezielle Themata waren diesmal ausgeschlossen. Die Hauptzeit war den Komiteeberichten und Beschlußsitzungen gewidmet. Eröffnet wurde der Kongreß durch einen Vortrag G. E. Hales über seine neuesten Resultate bei der Untersuchung des Zeeman-Effektes an Sonnenflecken und über das Programm der weiteren Arbeiten des Observatoriums. Aus den Komiteeberichten und Beschlüssen sei das folgende erwähnt: Auf Antrag des Wellenlängenkomitees wurde einstimmig beschlossen, daß im Bereiche λ 4282—6494 die arithmetischen Mittel der drei Messungen von Fabry, Buisson, Evers-

heim und Pfund bis auf weiteres im Internationalen Wellenlängensystem als Normalen zweiter Ordnung gelten sollen (die betr. Zahlen sind inzwischen im Astrophysical Journal **32,** 215—216, 1910 veröffentlicht worden). Wellenlängen, die auf die neuen Normalen bezogen sind (was wünschenswert ist), sollen durch den Zusatz „I. A." als im System der internationalen Einheiten gemessen bezeichnet werden. Weiter sollen im Bereiche λ 5800—6000, wo wenige geeignete Eisenlinien sind, Bariumlinien als Zusatznormalen benutzt werden. Normalen dritter Ordnung (zwischen diejenigen zweiter interpoliert) sollen von verschiedenen Seiten gemessen und dann vom Komitee publiziert werden. Ebenso sind in dem Bereiche unterhalb λ 4284 noch weitere Messungen der Normalen zweiter Ordnung auszuführen. Vorläufig sind die Normalen dritter Ordnung zu benutzen, die Kayser dem Kongreß für den Bereich der festgelegten Normalen zweiter Ordnung überreichte und die durchweg wahrscheinliche Fehler nicht größer als 1 bis 2 Tausendstel A.-E. haben. (Auch diese Zahlen sind inzwischen: Astrophys. Journ. **32,** 217—226, 1910, gedruckt worden.)

Von weiteren Berichten sei hervorgehoben: Der Bericht des Komitees für die Messung der Sonnenstrahlung (C. Abbot), ein Bericht von Humphreys über einen neuen Typus des Pyrheliometers, der Bericht des Komitees für Sonnenrotation, Vorträge von Abbot über die Solarkonstante und von Kapteyn über Sternströme, der Bericht des Komitees über Untersuchungen mit dem Spektroheliographen, ferner der Beschluß, auch die Stellar-Astrophysik in den Bereich der Arbeiten der Solar-Union einzubeziehen und endlich der Beschluß, die nächste Tagung im Jahre 1913 in Bonn abzuhalten.

Am 3. September begab sich die Vereinigung wieder hinunter nach Pasadena, um sich am Tage darauf zu zerstreuen. Die Mehrzahl der auswärtigen Mitglieder wählten den Weg durch den Norden der Vereinigten Staaten als Rückweg und begegneten sich noch häufiger. Auf die Fülle des ihnen von den amerikanischen Physikern und Astronomen in den verschiedensten Städten gezeigten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß die meisten Teilnehmer der Versammlung die bedeutenderen Observatorien sowie die physikalischen Institute der größeren Universitäten besuchten, ferner die Institute der Carnegie-Stiftung in Washington, das Bureau of Standards usw. und daß sie überall von Behörden und Privatleuten in gleicher Weise gefördert und mit außerordentlichem Entgegenkommen aufgenommen wurden.

Konen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 7.

Über die optische Sensibilisierung.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.)

Mit 3 Figuren.

Die Anschauungen über die Ursache der optischen Sensibilisierung können bekanntlich in zwei Hauptgruppen geteilt werden, nämlich einerseits die chemischen Theorien, die irgend eine chemische Verbindung zwischen dem lichtempfindlichen Stoff und dem Sensibilisator annehmen, und andererseits die physikalischen Theorien, die einen Zusammenhang mit Fluoreszenz, lichtelektrische Empfindlichkeit oder ähnliche physikalische Erscheinungen zu finden bestrebt sind. Soweit mir bekannt, liegt jedoch bisher ein Beweis für die Richtigkeit der einen oder anderen dieser Auffassungen in konkreten Fällen nicht vor.

Im folgenden werden einige Versuche beschrieben werden, welche die Existenz eines „Farbstoffbildes", wie es nach der chemischen Auffassung vorhanden sein soll, wenigstens für einige bestimmte Sensibilisierungen, wie mir scheint, beweisen können. Die Versuche sind teils mit der Ederschen Flüssigkeit, teils mit der Bromsilbergelatineplatte ausgeführt worden. Das letztgenannte Versuchsobjekt wurde mitgenommen, um den naheliegenden Einwand, daß ein Analogieschluß aus dem Verhalten der Ederschen Flüssigkeit nicht zulässig wäre, schon von vornherein den Boden zu entziehen. Außerdem sind einige zerstreute und fernerliegende Beobachtungen mit aufgenommen, teils weil sie für eine demnächst folgende theoretische Behandlung von Interesse sind, teils weil andere Arbeiten mich zurzeit verhindern, die betreffenden Fragen weiter zu verfolgen.

I. Versuche mit der Ederschen Flüssigkeit.

Die benutzten Präparate waren die von Merck pro analysi gelieferten. Die Quecksilberchloridlösung enthielt 50 g, die Ammoniumoxalatlösung (im folgenden als „Oxalat“ bezeichnet) 40 g pro Liter.

Als Sensibilisatoren wurden die folgenden Stoffe benutzt:

Ferrichlorid. Die Standardlösung enthielt 0,8286 Mol im Liter.

Eosin. Die Standard-Lösung war 0,001-molar. Es wurden verschiedene Präparate benutzt, nämlich 1. „Eosin konz.“ (vom Höchster Farbwerke), 2. Eosin (von Grübler, Leipzig, Herkunft unbekannt), 3. ein im hiesigen Laboratorium dargestelltes Tetrabromfluoreszeïn, das in reiner Natriumhydroxydlösung gelöst wurde. Sämtliche Präparate gaben die gleichen Resultate.

Erythrosin (von Grübler, Leipzig). Die Standardlösung war 0,001-molar.

Acridin. Reines Acridin wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure durch Erwärmung gelöst und die Lösung auf 0,01-molare Konzentration verdünnt.

Cyanin. 0,0269 g Cyanin (0,0005 Mol) wurden in 10 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst und möglichst schnell mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Es wurde sodann eine stark blaue, etwas unklare Lösung erhalten, die sich, im Dunkeln aufbewahrt, während einiger Stunden brauchbar hielt. Nach Verlauf dieser Zeit fing das Cyanin an, sich am Glase auszuscheiden, woran es sehr fest haftete.

A. Verschiedene Mischungen von Quecksilberchlorid und Oxalat.

Es wurden verschiedene Mengen der Quecksilberchlorid- und Oxalatlösung zu je 10 ccm vermischt und dazu je 5 ccm Wasser oder Sensibilisatorlösung gegeben, wonach die Mischungen in genau gleichen Reagenzgläsern (5 oder 6) dem zerstreuten Tageslichte gleichzeitig ausgesetzt wurden. Nach Verlauf einer angemessenen Zeit wurden die Mischungen filtriert und die ausgeschiedenen Kalomelmengen in der früher beschriebenen Weise[1]) bestimmt. Nähere Angaben über die Beschaffenheit der verschiedenen Fällungen werden in den späteren Abschnitten gemacht werden. Die Tabellen 1 und 2 enthalten in den ersten beiden Vertikalreihen die Mengen

der Quecksilberchlorid- resp. der Oxalatlösung, in den übrigen Vertikalreihen die ausgefällten Kalomelmengen in Milligrammen ausgedrückt. Obenan stehen die Namen und, wenn notwendig, die Konzentrationen der dabei verwendeten Sensibilisatoren. Die verschiedenen Beobachtungsreihen, welche notwendig waren, um das ganze Konzentrationsgebiet durchmustern zu können, sind gesondert aufgeführt.

Tabelle 1.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	Wasser	0,0052 $FeCl_3$	0,001 Eosin	0,0005 Eosin	0,0001 Eosin	0,0001 Erythrosin
10	0	0	0	0	0	0	0
9	1	7,1	12,7	21,5	9,8	11,4	10,4
8	2	13,1	27,9	41,2	20,8	22,5	27,4
7	3	16,9	35,4	47,0	29,1	29,7	36,9
6	4	18,1	37,5	54,3	29,3	33,2	39,4
5	5	17,0	35,8	51,6 45,8	30,3	33,3	38,6
4	6	15,6 21,3	31,6 28,3	44,2	26,5 84,5	30,2 24,5	32,9 55,8
3	7	17,7	26,0	34,9	71,5	20,1	45,7
2	8	12,7	19,4	22,4	50,5	11,6	27,6
1	9	5,3	11,5	7,6	19,9	2,6	8,9
0,8	9,2	4,1	9,3	5,4	14,7	0,5	5,8
0,6	9,4	3,3	7,6	—	9,0	0,0	0,9

Tabelle 2.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	0,0001 Acridin	0,005 Cyanin
10	0	0	0,4
9	1	2,8	2,1
8	2	8,0	4,2
7	3	11,2 7,6	5,4
6	4	12,1 12,5	5,8
5	5	12,3 14,1	5,3 4,2
4	6	13,1 16,1 11,6	4,9
3	7	12,0 10,0	5,1
2	8	10,3 8,0	6,0
1	9	8,9 5,3	10,2 10,6
0,8	9,2	9,2 5,2	9,7
0,6	9,4	20,8 12,8	9,6
0,4	9,6	11,8	6,3
0,2	9,8	5,1	3,1
0,1	9,9	1,4	1,7

Die Werte für Cyanin sind für die auch im Dunkeln stattfindenden Fällungen (von 0,4 bis 1,2 mg) korrigiert worden.

Die Tabellen 1a und 2a enthalten die auf eine für jeden Katalysator gemeinsame Einheit umgerechneten Werte, bzw. die Mittelzahlen derselben (für das Acridin).

Tabelle 1 a.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	1 Wasser	2 0,0052 $FeCl_3$	3 0,001 Eosin	4 0,0005 Eosin	5 0,0001 Eosin	6 0,0001 Erythrosin
10	0	0	0	0	0	0	0
9	1	7,1	12,7	21,5	9,8	11,4	10,4
8	2	13,1	27,9	41,2	20,8	22,5	27,4
7	3	16,9	35,4	47,0	29,1	29,7	36,9
6	4	18,1	37,5	54,3	29,3	33,2	39,4
5	5	17,0	35,8	51,6	30,3	33,3	38,6
4	6	15,6	31,6	50,0	26,5	30,2	32,9
3	7	13,0	29,0	39,5	22,4	24,8	26,9
2	8	9,3	21,6	25,3	15,8	14,3	16,3
1	9	3,9	12,8	8,6	6,2	3,2	5,3
0,8	9,2	3,0	10,4	6,1	4,6	0,6	3,4
0,6	9,4	2,4	8,5	—	2,8	0,0	0,5

Tabelle 2 a.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	7 0,0001 Acridin	8 0,005 Cyanin
10	0	0	0,4
9	1	2,8	2,1
8	2	8,0	4,2
7	3	11,2	5,4
6	4	15,2	5,8
5	5	16,5	5,3
4	6	15,1	6,2
3	7	12,2	6,4
2	8	10,1	7,6
1	9	7,2	12,9
0,8	9,2	7,3	11,8
0,6	9,4	17,2	11,7
0,4	9,6	16,0	7,7
0,2	9,8	6,9	3,8
0,1	9,9	1,9	2,1

Die Figuren 1 und 2 enthalten die zugehörigen Kurven.

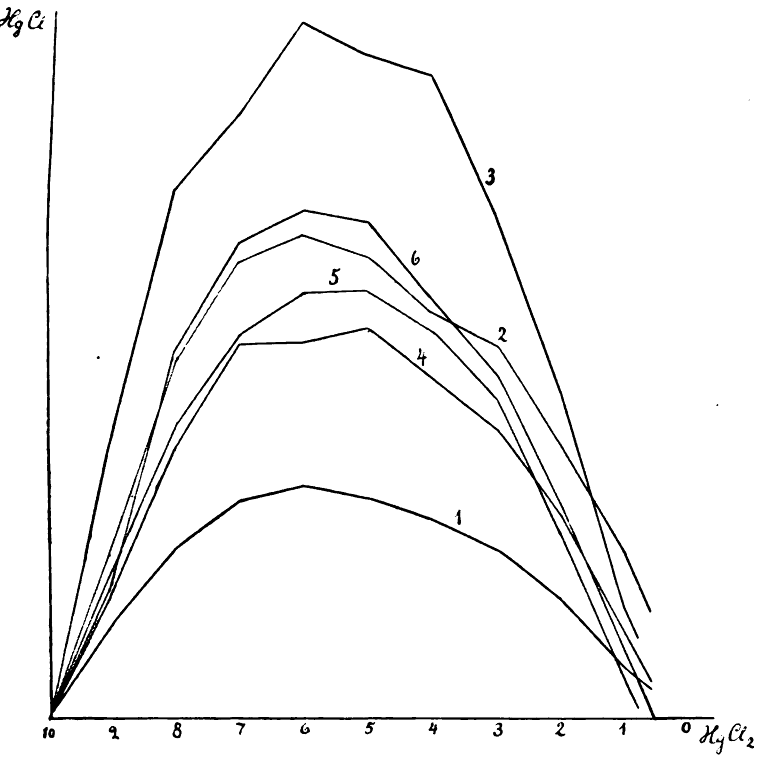
Schon beim ersten Anblick dieser Figuren sieht man, daß die untersuchten Mischungen in 3 Gruppen entfallen: 1. Wasser und Ferrichlorid; Maximum bei 6 $HgCl_2$, 4 Oxalat. Die Kurven verlaufen stetig bis zu 100 % Oxalat. 2. Eosin und Erythrosin; Maximum auf der gleichen Stelle. Die Kurven gehen nicht bis zu 100 % Oxalat hin. 3. Acridin und Cyanin. Schwaches Maximum auf der gleichen Stelle wie früher. Ausgesprochenes Maximum bei sehr kleinen Quecksilberchloridkonzentrationen.

Diese Unterschiede treten bei der folgenden Berechnungsweise noch deutlicher hervor.

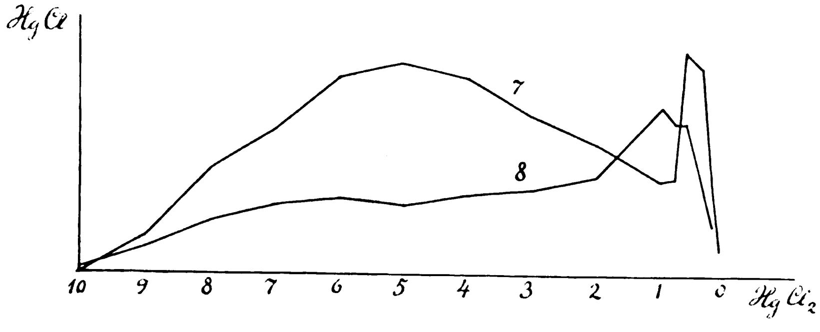
Die Quecksilberchloridlösung ist 0,1846-molar, die Oxalatlösung 0,2817-molar. Nach der gewöhnlich angenommenen Gleichung

$$2\,Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2$$

vermag 2 Mole Quecksilberchlorid oder 1 Mol Oxalat 1 Mol Ka-



Figur 1.



Figur 2.

lomel zu bilden. Die größtmögliche Kalomelmenge würde hiernach aus einer Mischung von 3 Volumina Quecksilberchlorid und 7 Volumina Oxalat gebildet werden können. Nimmt man aber an, daß die beiden Bestandteile an der Bildung des Kalomels mit gleichen molaren Mengen teilnehmen, z. B. indem sie ein entsprechendes Zwischenprodukt oder Komplex bilden, so ergibt sich eben ein Maximum an Kalomel für die Mischung von 6 Volumina Quecksilberchorid und 4 Volumina Oxalat, wie es beobachtet wurde. Die Kalomelmengen, die unter dieser Voraussetzung aus je 10 ccm der verschiedenen Mischungen bei vollständigem Umsatz gebildet werden können, sind in der dritten Spalte der Tabelle 3 ausgeführt. Die übrigen Spalten enthalten die aus diesen Zahlen und den Tabellen 1a und 2a berechneten Prozentmengen an Kalomel, welche in den verschiedenen Versuchsreihen ausgefällt wurden.

Tabelle 3.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	Ergibt	1 Wasser	2 0,0052 $FeCl_3$	3 0,001 Eosin	4 0,0005 Eosin	5 0,0001 Eosin	6 0,0001 Erythrosin	7 0,0001 Acridin	8 0,005 Cyanin
9	1	66,3	10,8	19,2	32,5	14,8	17,2	15,7	4,2	3,1
8	2	132,6	9,8	21,0	31,0	15,7	17,0	20,6	6,0	3,2
7	3	198,6	8,5	17,8	23,6	14,6	14,9	18,5	5,6	2,7
6	4	260,8	6,9	14,4	20,8	11,2	12,7	15,0	5,8	2,2
5	5	217,3	7,8	16,4	23,7	13,9	15,3	17,8	7,7	2,4
4	6	173,8	9,0	18,2	28,8	15,3	17,4	19,0	8,6	3,6
3	7	130,4	10,0	22,2	30,3	17,2	19,0	20,5	9,3	4,9
2	8	86,9	10,7	24,9	29,1	18,2	16,5	18,8	11,6	8,7
1	9	43,5	9,0	29,5	19,8	14,2	7,4	12,2	16,6	30
0,8	9,2	34,8	8,6	29,9	17,5	13,2	1,7	9,8	21,0	34
0,6	9,4	26,1	9,2	32,6	—	10,7	0	1,9	66	45
0,4	9,6	17,4							92	44
0,2	9,8	8,7							80	44
0,1	9,9	4,3							44	49

Figur 3 enthält die entsprechenden Kurven.

Aus Tabelle 3 und Figur 3 sieht man folgendes:

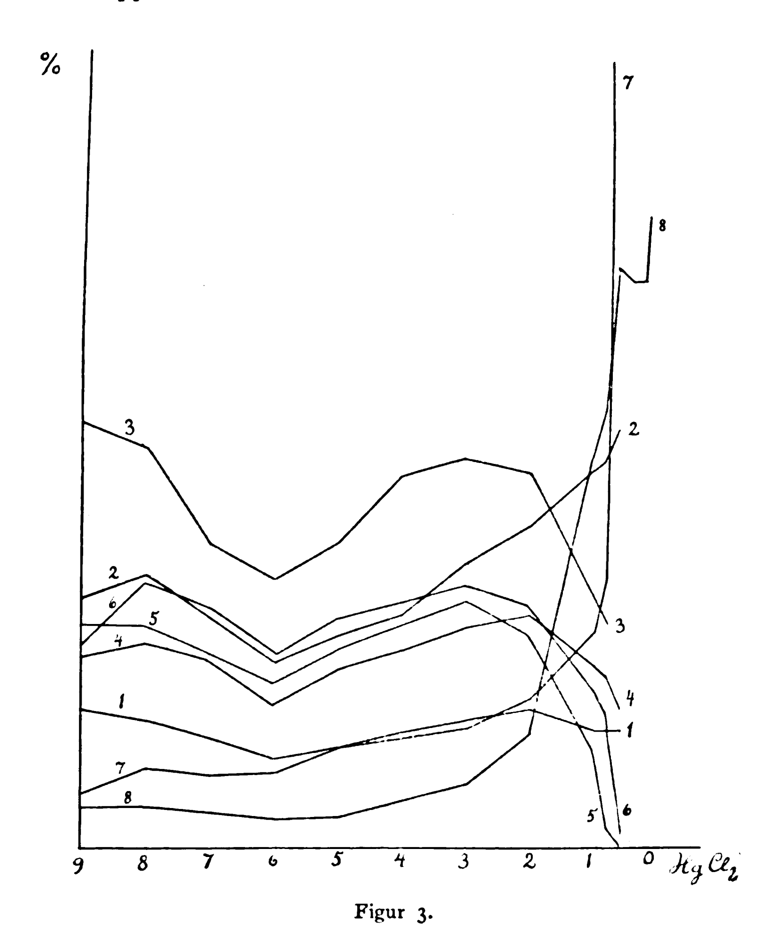
Sämtliche Ausbeutekurven besitzen ein Minimum bei 6 Volumina Quecksilberchlorid und 4 Volumina Oxalat. Die Ursache dafür soll nicht näher diskutiert werden.

Die Kurve für Wasser verläuft gegen 100 % Oxalat ohne stärkere Schwingungen.

Die Kurve für Ferrichlorid steigt gegen 100 % Oxalat schwach an.

Die Kurven für Eosin und Erythrosin fallen gegen 100 % Oxalat stark ab.

Die Kurven für Acridin und Cyanin steigen gegen 100 % Oxalat stark an. Es lohnt sich deshalb, die untersuchten Mischungen in drei Gruppen zu teilen.



Figur 3.

B. Die Mischungen mit Wasser und Ferrichlorid.

Diese Mischungen sind schon früher[2]) eingehend behandelt worden. Es wurde damals bewiesen, daß die Empfindlichkeit der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit für Sonnenlicht und Uviollicht dadurch zustande kommt, daß das Ferrioxalat im Lichte reduziert wird und das dabei gebildete Ferrooxalat bei seiner Oxydation den

Umsatz des Merkurioxalates hervorzurufen vermag. Es ist hiernach leicht verständlich, daß es in erster Linie auf das Oxalat ankommt, so daß diejenigen Mischungen, welche sehr viel von diesem Stoff enthalten, relativ besser ausgenutzt werden, als die quecksilberreichen Mischungen. Daß aber auch die letzteren so empfindlich sind, wie es die Zahlen der Tabelle 3 lehren (vgl. dazu die Mischungen mit Acridin und Cyanin), hängt wahrscheinlich mit den folgenden Beobachtungen zusammen.

Eine im Dunkeln gehaltene wässerige Lösung von Ferrichlorid oder Ferrisulfat gibt beim Vermischen mit der Ederschen Flüssigkeit eine vollständig klare Mischung, die sich im Dunkeln monatelang ohne Veränderung aufbewahren läßt. Wenn man aber die Ferrisalzlösung kurze Zeit (weniger als eine Stunde) mit zerstreutem Tageslichte belichtet und dann im Dunkeln mit der Ederschen Flüssigkeit vermischt, dann scheidet sich beim Stehen ein wenig Kalomel aus, zum Zeichen, daß das Ferrisalz beim Belichten in ganz geringem Grade zum Ferrosalz reduziert worden ist. Die gebildete Ferrosalzmenge ist aber so klein, daß keine andere Ferroreaktion als die hier verwendete sie aufzudecken vermag, und es ist somit hier zum ersten Male nachgewiesen, daß auch einfache Ferrisalze in wässeriger Lösung, ohne irgend welchen Zusatz von reduzierenden Substanzen, lichtempfindlich sind. Es wird zurzeit untersucht, ob es sich hier vielleicht um einen reversiblen Prozeß handelt.

Da das Ferrioxalat in diesen Mischungen den eigentlich lichtempfindlichen Stoff darstellt, ist es leicht verständlich, daß die Farbenempfindlichkeit der Mischungen, wie es früher nachgewiesen wurde,[3]) derjenigen des gleichkonzentrierten Ferrioxalates parallel geht.

C. Die Mischungen mit Eosin und Erythrosin.

Wie die Tabelle 3 und Figur 3 zeigen, sind die stark oxalathaltigen Mischungen relativ wenig lichtempfindlich. Schon dies deutet darauf, daß es hier in erster Linie auf das Quecksilberchlorid ankommt, eine Vermutung, die durch die folgenden Versuche zur Gewißheit erhoben wird.

Die dabei befolgte Methode möchte ich das Prinzip der „Primärbelichtung" nennen (um nicht mit der „Vorbelichtung" einer Bromsilberplatte Verwechselung hervorzurufen). Bekanntlich ist es schon

mehrfach gezeigt worden, daß eine Belichtung des einen Bestandteils einer lichtempfindlichen Mischung für sich und nachheriges Mischen mit dem zweiten Bestandteil im Dunkeln die Lichtreaktion hervorzurufen vermag (die Literatur ist neulich von Weigert[4]) gesammelt worden). Da es sich aber hier um eine sehr wertvolle Methode zur Auffindung des eigentlich lichtempfindlichen Stoffes handelt, möchte ich zur Charakterisierung den obigen Namen vorschlagen. Die Methode ist schon oben im Falle des Ferrichlorids benutzt worden, und hat sich bei der Untersuchung der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit[2]) bestens bewährt.

Es handelt sich hier um eine Mischung von Quecksilberchlorid, Oxalat und Eosin, resp. Erythrosin. Die Versuche, wobei also eins oder zwei der drei Stoffe belichtet wurden, um nachher im Dunkeln mit dem oder den fehlenden Stoffe vermischt zu werden, ergaben folgendes:

Primärbelichtung	von	Eosin	kein Resultat
„	„	Eosin + $HgCl_2$ . .	Kalomelfällung
„	„	Eosin + Oxalat . .	kein Resultat
„	„	Erythrosin . . .	schwache Kalomelfällung
„	„	Erythrosin + $HgCl_2$	Kalomelfällung
„	„	Erythrosin + Oxalat	kein Resultat.

Die Versuche mit Primärbelichtung zeigen somit unzweideutig, daß die Lichtempfindlichkeit in diesem Falle in den Gemischen von Quecksilberchlorid und Farbstoff (resp. Farbstoff allein) steckt.

Beim Zusatz von Quecksilberchloridlösung zur verdünnten (z. B. 0,0001-molaren) Lösungen von Eosin oder Erythrosin bemerkt man eine sehr starke Farbänderung. Die Farben der Mischungen sind weit dunkler und rötlicher als diejenigen der entsprechend verdünnten Farbstofflösungen. Nach den heutigen Ansichten vom Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution ist hieraus mit Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß das Quecksilbersalz mit dem Farbstoff eine Verbindung eingeht.

Diese Schlußfolgerung wird durch Versuche über die Dialyse dieser Mischungen bestätigt. Gleich große Glasröhren, welche unten mit Pergamentpapier geschlossen wurden, wurden entweder mit Mischungen von 0,0001-molarer Farbstofflösung und Quecksilberchlorid oder mit den entsprechend verdünnten reinen Farbstofflösungen gefüllt und in reinem Wasser versenkt. Nach Verlauf von einigen Tagen war aus den mit den reinen Farbstoffen be-

schickten Zellen deutlich erkennbare Farbstoffmengen ins äußere Wasser hineingelangt, während die quecksilberhaltigen Mischungen keine Spur von Farbstoff an das Wasser abgegeben hatten. Es ist hieraus auf eine chemische Bindung des Farbstoffes zu schließen.

Die Mischungen von Quecksilberchlorid mit Eosin oder Erythrosin sind an sich ziemlich lichtempfindlich. Solche Mischungen werden in zerstreutem Tageslicht nach einigen Stunden, in direktem Sonnenlicht in weit kürzerer Zeit getrübt, und beim Stehen scheidet sich eine kleine Menge von Kalomel aus. Nun ist aber das Quecksilberchlorid an sich nicht lichtempfindlich.[5]) Eine Lösung desselben, welche in einem Quarzreagenzglas sehr nahe an einer Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt, 4 Amp.) eine Stunde hindurch belichtet wurde, hielt sich dabei völlig klar. Der Farbstoff vermag somit das Quecksilberchlorid für sichtbares Licht stark zu sensibilisieren.

Gleichzeitig bleicht aber die gefärbte Mischung stark aus, während eine gleichverdünnte Farbstofflösung ohne Quecksilberchlorid sehr lange mit direktem Sonnenlicht belichtet werden kann, ohne eine erkennbare Schwächung aufzuzeigen. Das Quecksilberchlorid hat somit das Ausbleichen des Farbstoffs stark sensibilisiert und es liegt also hier eine gegenseitige Sensibilisierung vor.

Nach den oben angeführten Versuchen darf es wohl als sichergestellt angesehen werden, daß die Sensibilisierung des Quecksilberchlorids durch Eosin oder Erythrosin (und umgekehrt) durch die Bildung eines Quecksilber-Farbstoffkomplexes bedingt ist, das der eigentlich lichtempfindliche Stoff darstellt.

Es fragt sich nun, wie es sich mit der Sensibilisierung der Ederschen Flüssigkeit verhält. Beim Zusatz von Oxalat zu der Mischung von Farbstoff und Quecksilberchlorid geht die oben besprochene Farbänderung zum großen Teil zurück, so daß sie schließlich sehr nahe gleich einer entsprechend verdünnten reinen Farbstofflösung gefärbt ist. Es fragt sich dann, ob die Sensibilisierung hier durch ein Quecksilberoxalat-Farbstoffkomplex oder durch den freien Farbstoff verursacht wird. Die Versuche mit „Primärbelichtung" sprechen für die erste Möglichkeit, obwohl die besondere Stellung des reinen Erythrosins für diesen Farbstoff auch die zweite Möglichkeit zuläßt. Die Ergebnisse der folgenden „Filterversuche" gehen damit parallel.

Je 15 ccm einer Mischung von gleichen Volumina 0,001 Eosin,

Quecksilberchlorid und Oxalat wurden hinter Filtern, bestehend aus 1. 1 Vol. Eosin + 2 Vol. Wasser, 2. gleiche Volumina Eosin, Wasser und Quecksilberchlorid mit zerstreutem Tageslichte belichtet. Hinter dem Filter (1) kamen 26,5 mg, hinter (2) nur 6,7 mg Kalomel. Der Eosin-Quecksilberfilter absorbiert somit einen weit größeren Teil der wirksamen Strahlen als der reine Eosinfilter, woraus zu schließen ist, daß die Sensibilisierung nicht dem freien Eosin zugeschrieben werden darf. Ob sie aber vom Eosin-Quecksilberkomplex oder von einem Eosin-Quecksilber-Oxalatkomplex herrührt, läßt sich aus diesem Versuche nicht mit Sicherheit entscheiden, obwohl die sehr merkbare Empfindlichkeit hinter dem Eosin-Quecksilberfilter auf die Wirksamkeit eines oxalathaltigen Komplexes hindeuten dürfte.

Mehr überzeugend wirken aber die folgenden Versuche. Zuerst wurden gleiche Volumina 0,0001 Eosin und Quecksilberchlorid hinter dem früher[3]) beschriebenen Filter „grün“ und „blau“ mehrere Tage hindurch mit zerstreutem Tageslicht belichtet. Es hatte sich dann hinter dem Grünfilter eine geringe Kalomelmenge ausgeschieden, und die obenstehende Flüssigkeit war weitgehend entfärbt worden. Die Flüssigkeit hinter dem Blaufilter zeigte nur eine sehr geringe Trübung, aber keinen Bodensatz, und die Entfärbung war kaum merkbar. Für das Eosin-Quecksilberkomplex liegt somit die maximale Empfindlichkeit entschieden im Grün, während es für blaue Strahlen sehr unempfindlich ist. Der geringste Zusatz von Oxalat ruft aber eine starke Änderung dieser Verhältnisse hervor.

Je 5 ccm 0,001 Eosin wurden mit je 10 ccm der in der Tabelle 4 oben angegebenen Mischungen von Quecksilberchlorid und Oxalat hinter denselben Filtern mit zerstreutem Tageslichte belichtet (die einzelnen Versuchsreihen sind nicht untereinander vergleichbar).

Tabelle 4.

$HgCl_2$: Oxalat:	9 1	3,3 6,7	2 ccm 8 ccm
Grün	15,2	41,9	19,7
Blau	14,1	47,6	23,3
Blau: Grün	0,93	1,14	1,18

Schon bei der Mischung $HgCl_2$: Oxalat = 9 : 1 ist die Empfindlichkeit für Blau nahezu ebenso groß wie für Grün, und mit

steigender Oxalatmenge nimmt die relative Empfindlichkeit für Blau stetig zu. Bedenkt man noch, daß diese Empfindlichkeit für Blau derjenigen der reinen Ederschen Flüssigkeit um viele Hundert Male übersteigt, so kann sie wohl nur durch direktes Eingreifen des Oxalates verständlich werden. Ein sekundärer Prozeß, wie Koppelung oder dergleichen, konnte niemals die Empfindlichkeitskurve des Eosin-Quecksilberkomplexes derart verschieben. Es darf hiernach als sichergestellt angesehen werden, daß die Sensibilisierung der Ederschen Flüssigkeit durch Eosin auf die Bildung eines stark lichtempfindlichen Eosin-Quecksilber-Oxalatkomplexes beruht.

Es sind hier einige Worte über den Einfluß von Kaliumchlorid einzuschalten. Während, wie schon oben bemerkt wurde, eine reine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid durch einstündiges Belichten mit der Quarz-Quecksilberlampe nicht verändert wurde, gibt eine Mischung von gleichen Volumina Quecksilberchlorid und 1-normalem Kaliumchlorid unter den gleichen Umständen eine schwache Fällung von Kalomel. Die in dieser Mischung vorhandene Quecksilberchloridkomplexe sind also lichtempfindlicher als das reine Quecksilberchlorid. Ganz in demselben Sinne wirkt ein Zusatz von 1-normalem Kaliumchlorid an die Mischung von Quecksilberchlorid und 0,001 Eosin. Während diese Mischung (gleiche Volumina) nach mehrstündigem Belichten mit direktem Sonnenlichte nur schwach getrübt war (für die oben beschriebenen Ausbleichversuche wurde eine zehnmal verdünnte Eosinlösung verwendet), war in einer gleichzeitig belichteten, kaliumchloridhaltigen Mischung ein ziemlich großer, flockiger, roter Bodensatz abgesetzt worden, während die obenstehende Flüssigkeit völlig farblos war. Eine Mischung von Quecksilberchlorid und Kaliumchlorid allein war aber völlig unverändert geblieben. Da somit sowohl das Eosin als das Kaliumchlorid für die hohe Empfindlichkeit notwendig sind, darf man, in Analogie mit dem Verhalten der sensibilisierten Ederschen Flüssigkeit, auf die Bildung eines lichtempfindlichen Eosin-Quecksilberchloridkomplexes schließen. Schließlich sei bemerkt, daß eine Mischung von Quecksilberchlorid mit ein wenig Kaliumjodidlösung gegenüber der Quarz-Quecksilberlampe noch weit empfindlicher als die kaliumchloridhaltige Mischung ist.

Die Versuche mit Erythrosin haben kein so unzweideutiges Ergebnis als die eosinhaltige Mischung gegeben. Schon die Primärbelichtung zeigt, wie oben angeführt, daß das reine Erythrosin

sowohl als das Erythrosin-Quecksilberkomplex die Fähigkeit erlangen kann, aus dem oxalathaltigen Gemisch Kalomel auszuscheiden. Im Einklang damit zeigen die Filterversuche, wobei eine Mischung von 0,0001 Erythrosin und Edersche Flüssigkeit hinter 1. 0,0001 Erythrosin + Wasser und 2. 0,0001 Erythrosin + Wasser + Quecksilberchlorid belichtet wurde, annähernd gleich große Fällungen in beiden Portionen. Der eigentlich wirksame Bestandteil läßt sich also in dieser Weise nicht ausfindig machen.

Während das Eosin den Umsatz der Ederschen Flüssigkeit sehr stark beschleunigt, ist die Wirkung des Erythrosins so klein, daß Jodlbauer und Tappeiner[6]) mit diesem Farbstoff gar keine Sensibilisierung entdecken konnten. Die Ursache für diesen Unterschied im Verhalten der beiden Sensibilisatoren wird durch die folgenden Beobachtungen verständlich.

In den eosinhaltigen Mischungen nimmt die Färbung des ausgeschiedenen Kalomels von Anfang bis Ende stetig ab; die obenstehende Flüssigkeit bleibt stets gefärbt. In den Mischungen mit Erythrosin wird dagegen zuerst ein sehr stark gefärbter Bodensatz erhalten, der fast die ganze Farbstoffmenge mitnimmt. Ohne irgend welchen Übergang kommt darauf das rein weiße Kalomel zum Vorschein.

Beim gleichzeitigen Belichten von eosin- und erythrosinhaltigen Mischungen mit gleicher Farbstoffkonzentration sieht man nun folgendes:

Zuerst trübt sich die erythrosinhaltige, nachher die eosinhaltige Mischung. Erstere hat also tatsächlich die größere Empfindlichkeit. Während aber die Trübung dieser Mischung nur sehr langsam stärker wird, nimmt die Menge des (gefärbten) Kalomels in der eosinhaltigen Mischung sehr stark zu. Bedenkt man aber, daß schon die erste Ausfällung fast die ganze Erythrosinmenge mitreißt oder bindet (siehe oben), so wird es verständlich, daß die Sensibilisierung in diesem Falle sehr schnell aufhört. Bei längerem Belichten wird deshalb nur wenig mehr Kalomel ausgeschieden als in der erythrosinfreien Mischung. Das Eosin wird dagegen in weit geringerem Maße aus der Lösung entfernt und vermag deshalb seine sensibilisierende Fähigkeit fortwährend auszuüben.

Eine weitere Frage ist die, ob die weit schnellere Entfernung des Erythrosins aus der Mischung im Vergleich mit dem Eosin nur als reine Adsorptionserscheinung aufzufassen ist. Wie alle derartige Fragen läßt sich auch diese nur schwierig sicher beantworten. Viel-

leicht möchten jedoch die folgenden Beobachtungen für die künftige Untersuchung dieser Frage von Bedeutung sein.

Sowohl Eosin- als auch Erythrosinlösungen bilden mit verdünnten Merkuronitratlösungen rote, flockige Niederschläge, die stark quecksilberhaltig sind. Obwohl es mir bisher nicht gelungen ist, diese Stoffe mit konstanter Zusammensetzung darzustellen (sie enthalten jedenfalls auch etwas adsorbierten Farbstoff), scheint kein Zweifel darüber zulässig, daß sie hauptsächlich wahre Merkuroverbindungen der betreffenden Farbstoffe (analog der Silberverbindungen) darstellen. Es wäre wohl möglich, daß der in der erythrosinhaltigen Ederschen Flüssigkeit zuerst gebildete rote Niederschlag ganz oder teilweise aus der Merkuroverbindung des Farbstoffes besteht, eine Vermutung, die jedoch erst näher untersucht werden muß, wie denn überhaupt die ganze hier berührte Frage einer näheren Bearbeitung bedarf.

D. Die Mischungen mit Acridin und Cyanin.

Die zu diesen Mischungen gehörigen Kurven (siehe Figur 2) sind weit komplizierter als die bisher betrachteten, und es ist mir denn auch nur zum kleinen Teile gelungen, die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären. Trotzdem halte ich es für berechtigt, die vielen dabei gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen, schon aus dem Grunde, daß mehrere von ihnen ein selbständiges Interesse beanspruchen dürfen.

Für die beiden Katalysatoren gemeinsam ist ein schwaches Maximum auf der gewöhnlichen Stelle (6 $HgCl_2$ + 4 Oxalat). Wie Tabelle 5 (untere Reihe) lehrt, findet dabei auch eine schwache Sensibilisierung statt. Tabelle 5 enthält die Daten für zwei verschiedene Versuchsreihen (I u. II).

Tabelle 5.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	I			II		
		Wasser	Acridin	Cyanin	Wasser	Acridin	Cyanin
4	6	12,6	30,0	30,0	3,9	13,0	10,1
8	2	17,6	18,1	24,0	3,9	6,5	6,9

Wie die obere Reihe der Tabelle 5 sowie die Tabelle 2a und Figur 2 zeigt, findet in den stark oxalathaltigen Mischungen eine



sehr starke Sensibilisierung statt. Es geht daraus hervor, daß das Oxalat bei dieser Sensibilisierung eine hervorragende Rolle spielen muß.

Die Primärbelichtung lieferte keine unzweideutigen Resultate.

Für das Acridin ergab sich folgendes: Wenn man 1 Vol. 0,01-molares Acridinchlorid mit 1 Vol. Oxalat vermischt, so fällt durch Hydrolyse freies Acridin aus, das in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst wird. Diese Mischung gibt durch Belichtung mit zerstreutem Tageslichte (in einigen Minuten bis einer halben Stunde), mit direktem Sonnenlichte (in einigen Sekunden) oder mit der Quarz-Quecksilberlampe (fast augenblicklich) eine gelblichweiße Ausscheidung, die an der gegen das Licht gewendeten Seite des Glases teilweise sehr fest haftet. Die hierdurch erweckte Vermutung, daß die Reaktion durch Sauerstoff gehemmt wird, wurde durch ad hoc angestellte Versuche (Verdrängung des Sauerstoffs durch Kohlendioxyd oder Wasserstoff) bestätigt. Ein besonders anschaulicher Versuch war der folgende:

Eine flache Glasschale wurde bis zum Rande mit der Mischung beschickt, und die eine Hälfte der Flüssigkeit mit einer Glasplatte bedeckt, die die Oberfläche der Lösung überall berührte. Jedoch war eine Luftblase unter dem Glase hineingeschlichen. Als nun die Lösung von oben her belichtet wurde, schied sich der Niederschlag in der offenen Hälfte nur am Boden, im bedeckten Teile nur oben am Glase aus. Die naheliegende Vermutung, daß die Anwesenheit einer Glasfläche notwendig war, wurde dadurch vernichtet, daß um die Luftblase herum ein ganz kleiner Ring entstand, wo kein Niederschlag gebildet wurde, offenbar weil hier Sauerstoff aus der Luftblase hinausdiffundieren konnte.

Die nähere Untersuchung des Niederschlages zeigte, daß er durch schnelles Erwärmen bei ca. 270° schmolz und bei einer etwas niedrigeren Temperatur sublimierte. In verdünnten Säuren war der Stoff ganz unlöslich. Dagegen löste er sich leicht in kalter, konzentrierter Schwefelsäure; diese Lösung fluoreszierte nicht. Wurde die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gleich mit viel Wasser verdünnt, so fiel das aufgelöste fast vollständig wieder aus, und die Flüssigkeit fluoreszierte nur sehr schwach. Wurde aber einige Zeit vor der Verdünnung gewartet, so wurde nichts mehr ausgefällt und die Lösung zeigte die bekannte blaue Fluoreszenz der Acridinsalzlösungen. Wenn nun diese Lösung mit Oxalat versetzt und belichtet wurde, so schied sich wieder ein Niederschlag aus, der mit

dem ursprünglichen identisch war. Es erscheint hiernach als sicher, daß der durch Belichtung gebildete Stoff Diacridin[7]) ist.

Die Farbe der Cyaninlösung wird beim Vermischen mit Oxalat sogleich stark abgeschwächt, was jedoch nur auf eine geringe Azidität der verwendeten Oxalatlösung zurückzuführen ist. Durch starke Belichtung (direkte Sonne) dieser Mischung wird sie ziemlich schnell getrübt; nachher scheidet sich ein ganz kleiner, weißer Niederschlag aus, der nicht näher untersucht wurde.

Die Mischungen beider Sensibilisatoren mit Oxalat sind somit relativ stark lichtempfindlich.

Die beiden Sensibilisatoren werden schon in sehr verdünnten Lösungen von Quecksilberchlorid gefällt. Über die Fällung des Acridins ist nichts Besonderes zu bemerken. Dagegen zeigt der Niederschlag, der von Quecksilberchlorid in Cyaninlösungen hervorgebracht wird, ganz eigentümliche Eigenschaften, worüber die folgenden Beobachtungen Auskunft geben.

Werden die beiden Lösungen im Dunkeln (nicht im roten Lichte! siehe unten) gemischt, so erhält man eine blaue Trübung, die aber in zerstreutem Tageslichte sehr schnell (in wenigen Sekunden) vollständig entfärbt wird. Filtriert man nun die entfärbte Mischung, so ist auf dem Filter zunächst nichts zu sehen. Beim Aufgießen von Wasser oder Alkohol wird das Filter aber sogleich stark blauviolett gefärbt. In Verbindung damit stehen die folgenden Beobachtungen.

In den cyaninhaltigen Mischungen von Quecksilberchlorid und Oxalat (Tabelle 2 und 2a) hatten die beim Belichten gebildeten Niederschläge je nach der Zusammensetzung der Mischungen ein sehr verschiedenes Aussehen. Während die Mischung von 9 Quecksilberchlorid und 1 Oxalat (sowie von 8 $HgCl_2$ + 2 Oxalat) einen fast weißen Niederschlag ergab (auch hier kommt gleich beim Vermischen eine blaue Trübung), nahm die Blaufärbung der Ausfällungen mit steigender Oxalatmenge sehr stark zu, so daß die Mischungen mit weniger als 2 Quecksilberchlorid dunkelblaue Niederschläge ergaben. Wenn aber die abfiltrierten Niederschläge auf dem Filter mit Wasser benetzt wurden, nahmen die anfangs farblosen oder schwach gefärbten Fällungen augenblicklich eine starke, blauviolette Farbe an, während die schon von vornherein blaugefärbten Fällungen ihre Färbung anscheinend unverändert behielten.

Die Entfärbung des Cyanin-Quecksilberchloridniederschlages verläuft am schnellsten hinter dem roten Filter (CrO_3), weit weniger

schnell hinter dem blauen und am langsamsten hinter dem grünen Filter. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, als eine gemischte alkoholische Lösung von Cyanin und Quecksilberchlorid auf Filtrierpapier aufgetragen, getrocknet und hinter dem Chapman-Jones-Sensitometer belichtet wurde. Solches Filtrierpapier ist ganz außerordentlich lichtempfindlich. Die entfärbten Stellen werden vom Wasser blauviolett gefärbt.

Beim Zusatz von Oxalat wird die Farbenempfindlichkeit stark verschoben, wie Tabelle 6 es zeigt. Es geht hieraus hervor, daß die Empfindlichkeit mit steigender Oxalatmenge, ganz wie bei den eosinhaltigen Mischungen, gegen Blau hin verschoben wird. Wie Tabelle 7 zeigt, findet dasselbe auch für die acridinhaltigen Mischungen statt. Man darf hieraus in allen Fällen auf eine direkte Mitwirkung des Oxalates schließen.

Tabelle 6.
Cyanin +

$HgCl_2$:	8	1 ccm
Oxalat:	2	9 ccm
Rot	3,3	0,4
Grün	2,4	0,6
Blau	4,5	6,2

Tabelle 7.
Acridin +

$HgCl_2$:	8	0,6 ccm
Oxalat:	2	9,4 ccm
Rot	0,1	0,2
Grün	2,0	0,0
Blau	3,8	4,6

Sämtliche Beobachtungen über die cyanin- und acridinhaltigen Mischungen lassen sich folgenderweise deuten. Die Mischungen von Farbstoff und Oxalat sind lichtempfindlich. Ob dann die dabei vor sich gehende Reaktion durch Koppelung einen Umsatz des Merkurioxalates verursacht oder ob, wie in den Mischungen mit Eosin, ein stark lichtempfindliches Farbstoff-Quecksilber-Oxalatkomplex gebildet wird, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, obwohl die starke Ausdehnung der Farbenempfindlichkeit durch Zusatz von Oxalat auf die letztere Möglichkeit hindeutet. Wie dem nun auch sei, muß jedenfalls die Empfindlichkeit mit steigender Quecksilbermenge zunehmen.

Gleichzeitig wird aber auch eine stets zunehmende Menge von freiem Quecksilberchlorid übrig bleiben, und als dieser Stoff die beiden Farbstoffe ausfällt, muß aus dieser Ursache die in der Lösung vorhandene Farbstoffmenge und damit die Sensibilisierung mit steigender Quecksilbermenge stetig abnehmen. Aus dem gleich-

zeitigen Einfluß dieser beiden Faktoren ergibt sich dann für ein bestimmtes Mischungsverhältnis ein Maximum an Empfindlichkeit.

Die Fällung des Cyanins durch Quecksilberchlorid verdient noch ein paar Worte. Der Niederschlag ist durch seine große Lichtempfindlichkeit und durch das merkwürdige Wiederbeleben der Farbe durch reines Wasser besonders interessant. Diese Wiederherstellung der Farbe zeigt, daß jedenfalls nur ein Teil des Farbstoffes durch die Belichtung zerstört (oxydiert) sein kann. Erinnert man sich nun an die große Säureempfindlichkeit des Cyanins, so scheint die einfachste Erklärung die zu sein, daß durch die Belichtung in irgend einer Weise kleine Säuremengen entstehen, welche dann das übriggebliebene Cyanin entfärbt, wobei das Entfärbungsprodukt von ausgefälltem Kolomel mitgerissen wird. Das Waschwasser (oder Alkohol) hydrolysiert die entfärbte Verbindung, wodurch das Cyanin wieder zum Vorschein kommt. Diese Auffassung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die im Lichte entfärbte, trübe Mischung von Cyanin und Quecksilberchlorid beim Zusatz von Ammoniak außer dem Niederschlag von Merkuriamidchlorid eine stark blauviolette Flüssigkeit ergibt. Das entfärbte Cyanin läßt sich somit durch Basen wenigstens teilweise regenerieren.

II. Versuche mit der photographischen Platte.

Der Ausgangspunkt für diese Versuche war die Erwägung, daß eine eventuelle chemische Änderung des sensibilisierenden Farbstoffes (oder des Farbstoffsilbersalzes) möglicherweise dadurch entdeckt werden konnte, daß ein kolloidal gelöster Farbstoff am belichteten und unbelichteten Sensibilisator in verschiedenem Maße adsorbiert werden konnte. Die Beschäftigung mit den Merkuroverbindungen des Eosins (und Erythrosins) führte dazu, diese Stoffe als Entwickler zu prüfen.

Als Standardlösung diente eine zehnprozentige, möglichst wenig saure Lösung von Merkuronitrat (Quecksilber am Boden).

Die verwendeten Platten und übrigen Präparate waren die folgenden:

1. a) Imperial-Spezial-Sensitive.
   b) Imperial-Ortho-S.S.
   c) Schleußner (gelbe Etikette).
   d) Agfa-Diapositiv.
   e) Gelatiniertes Papier, mit 1 prozentigem Silbernitrat sensibilisiert.

2. a) Agfa-Chromo (die bekanntlich mit Eosin [und Pikrinsäure] sensibilisiert sind).
   b) Agfa-Chromo-Isolar (die bekanntlich mit Eosin [und Pikrinsäure] sensibilisiert sind).
   c) Schleußner, mit Eosin (nach Abney) sensibilisiert.
   d) Agfa-Diapositiv, mit Eosin (nach Abney) sensibilisiert.
   e) Gelatiniertes Papier mit Eosin (nach Abney) und 1 prozentigem $AgNO_3$ sensibilisiert.
   f) Gelatiniertes Papier mit 2 ‰ Eosin und 1 prozentigem $AgNO_3$ sensibilisiert.

Als Lichtquelle diente für die Platten eine 16 kerzige Kohlenfadenlampe im Abstande von 2 m, für die Papiere teils dieselbe Lampe, teils eine Uviollampe im Abstande von 20 cm.

A. Farbstoffentwicklung.

Als Entwickler diente eine Lösung von 2 g Eosin pro Liter, wozu verschiedene Mengen der Merkuronitratlösung gesetzt wurden. Gleich darauf wurden teilweise belichtete Plattenstreifen in die Mischung gesetzt, nach 10 Minuten in reines Wasser übergeführt und bei gelbem Licht untersucht.

Die sensibilisierten Platten 2a, 2b und 2c wurden 10 bis 20 Sekunden mit der Kohlenfadenlampe belichtet und in der beschriebenen Weise mit 20 ccm Eosin + 0,025 ccm Merkuronitrat entwickelt. Es zeigte sich überall ein schwaches, rötlichbraunes Bild.

Eine Agfa-Chromo-Isolarplatte wurde mit der Uviollampe im Abstande von 20 ccm 2 Minuten hinter dem Chapman-Jones-Sensitometer belichtet. Die ersten 13 Nummern waren direkt sichtbar. Bei der Entwicklung mit 100 ccm Eosin + 0,25 ccm Merkuronitrat kamen sämtliche 25 Nummern zum Vorschein.

Das sensibilisierte Papier 2 f wurde 2 Minuten mit der Uviollampe belichtet. Bei der Behandlung mit 20 ccm Eosin + 0,05 ccm Merkuronitrat wurde in mehreren Versuchen ein Bild hervorgerufen, aber die Erscheinung ließ sich hier nicht sicher reproduzieren.

Dagegen konnte auf die sensibilisierte Diapositivplatte 2 d, sowie auf sämtliche Papiere und Platten unter 1 (welche nicht mit Eosin sensibilisiert sind) unter den genannten Umständen kein Bild entwickelt werden. (Über eine scheinbare Ausnahme bei der Diapositivplatte 1 d siehe unten.)

Die erzielten Bilder wurden beim Trocknen der Platten und Papiere weit schwächer und verschwanden zuweilen im Laufe einiger Stunden vollständig, selbst wenn die Präparate in völliger Dunkelheit aufbewahrt wurden. Wenn aber die Präparate nach der Entwicklung mit destilliertem Wasser sehr sorgfältig gewaschen wurden, hielten sich die Bilder weit länger, bis zu mehreren Monaten.

Beim Benetzen mit Natriumthiosulfatlösung (oder das saure Fixierbad) verschwanden die Bilder augenblicklich. Sie sind somit sehr oberflächlich liegend.

Die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß Platten und Papiere, welche mit Eosin sensibilisiert werden, durch Eosin-Merkuronitrat entwickelt werden können, während Platten und Papiere, welche mit anderen Sensibilisatoren oder gar nicht sensibilisiert sind, einer solchen Entwicklung nicht fähig sind. Es scheint somit hier eine spezielle Wirkung des Lichtes auf dem Sensibilisator (oder dem Eosinsilber) vorzuliegen. Die nähere Aufklärung der Verhältnisse ergab sich durch die

B. Anwendung des Merkuronitrates als Entwickler.

Es zeigte sich, daß sämtliche unter 1 und 2 genannten Platten und Papiere durch verdünnte Lösungen von Merkuronitrat entwickelt werden konnten. Die hierdurch erzielten Bilder waren jedoch ganz anderer Art als die oben beschriebenen. Sie hatten eine graubraune Farbe, lagen weit tiefer im Schichte und konnten, nach gründlichem Auswaschen mit destilliertem Wasser, mit Natriumthiosulfat oder saurem Fixierbade fixiert werden.

Die interessantesten Resultate wurden mit den zusammengehörigen Platten 1 c und 2 c, 1 d und 2 d, sowie das sensibilisierte Papier 2 e erhalten.

Die Platte 1 c (Bromsilberbild) ergab nach 30 Sekunden Belichtung mit der Kohlenfadenlampe die folgenden Resultate. Entwickelt wurde mit 20 ccm Wasser

	+ 0,025	0,05	0,125	0,25	0,5 ccm $Hg_2N_2O_6$
Resultate:	0	0	0	0	starkes Bild

Die „Entwicklergrenze“ (die niedrigste Merkuronitratkonzentration, die in 10 Minuten ein Bild hervorruft) liegt somit zwischen 0,25 und 0,5 ccm Merkuronitrat.



Die Platte 1 d (Chlorsilberbild) ergab nach derselben Belichtung beim Entwickeln mit 20 ccm Wasser

	+ 0,0025	0,005	0,0125	0,025 ccm $Hg_2N_2O_6$
Resultate:	o	schwaches Bild	Bild	starkes Bild

Die Entwicklergrenze liegt hier zwischen 0,0025 und 0,005 ccm Merkuronitrat, also bei hundertmal verdünnteren Lösungen.

Die eosinsensibilisierten Platten 2 c und 2 d sowie das Eosinsilberpapier 2 e ergeben alle nach gleicher Behandlung die folgenden Resultate: Entwickler 20 ccm Wasser

	+ 0,025	0,05	0,125	0,25	0,5 ccm $Hg_2N_2O_6$
Resultate:	o	o	starkes Bild	starkes Bild	starkes Bild

Die Entwicklergrenze liegt also zwischen 0,05 und 0,125 ccm Merkuronitrat, also bei 4 bis 5 mal so verdünnten Lösungen wie für das Bromsilberbild. Dagegen konnte auf gelatiniertes Papier, das mit Eosin imprägniert wurde, nach gleicher Behandlung überhaupt kein Bild entwickelt werden.

Das einzige, was den Platten 2c und 2d und dem Papier 2e gemeinsam ist, ist das Eosinsilber. Da nun diese drei Präparate sich dem Entwickler gegenüber völlig gleich verhalten, muß daraus geschlossen werden, daß es ein Eosinsilberbild ist, das durch die Entwicklung angezeigt wird.

Die Entstehung eines latenten Farbstoffsilberbildes beim Belichten einer sensibilisierten Platte ist hiermit zum ersten Male sicher nachgewiesen.

Es fragt sich dann, warum die Entwicklergrenze bei der sensibilisierten Diapositivplatte so hoch liegt, obwohl die nicht sensibilisierte Diapositivplatte von weit verdünnteren Entwicklerlösungen entwickelt wird. Die Ursache dafür wird durch die folgenden Erwägungen verständlich.

Bekanntlich wird die totale Empfindlichkeit einer Bromsilbergelatineplatte beim Sensibilisieren im allgemeinen ein wenig erniedrigt, jedenfalls aber nicht erhöht. Es wurde dies für die hier benutzten Präparate dadurch gezeigt, daß die Platten 1 c und 2 c nach gleichzeitigem Belichten (10 Sek.) mit der Kohlenfadenlampe und Entwickeln mit Rhodinal (1 : 20) mit gleicher Geschwindigkeit gleich starke Bilder ergaben.

Dagegen nimmt die totale Empfindlichkeit einer Diapositivplatte

beim Sensibilisieren mit Eosin bekanntlich sehr stark zu. Eine sensibilisierte Bromsilberplatte (2c) wurde gleichzeitig mit einer sensibilisierten Diapositivplatte (2d) 10 Sekunden mit der Kohlenfadenlampe belichtet. Beim Entwickeln mit Rhodinal (1:40) kam das Bild auf die Diapositivplatte schneller und kräftiger hervor als auf die Bromsilberplatte.

Nun hat Kieser[8]) direkt die Bildung von Eosinsilber beim Behandeln von Chlorsilber mit Eosin nachgewiesen. Die große Empfindlichkeitssteigerung des Chlorsilbers zeigt, daß das Eosinsilber eine größere Empfindlichkeit als das Chlorsilber besitzen muß. Beim Belichten wird deshalb zuerst ein latentes Eosinsilberbild, aber kein Chlorsilberbild entstehen müssen. Es erklärt sich hierdurch, daß das sensibilisierte Chlorsilber eine weit höhere Entwicklungsgrenze als das unsensibilisierte, nämlich diejenige des Eosinsilbers besitzt.

Das Bromsilber ist bekanntlich weit schwerlöslicher als das Chlorsilber und muß deshalb in weit geringerem Maße mit Eosin reagieren. Außerdem ist das Eosinsilber, wie die relativen Empfindlichkeiten der betreffenden Platten es zeigen, jedenfalls nicht viel empfindlicher als das Bromsilber. Beim Belichten der sensibilisierten Bromsilberplatte muß deshalb sowohl ein Bromsilber- als auch ein Eosinsilberbild entstehen. Beim Entwickeln mit Merkuronitrat muß natürlich das Eosinsilber, das die niedrigste Entwicklergrenze besitzt, die gesamte Entwicklergrenze bestimmen.

Die Entwicklergrenze für Bromsilber ist nicht, wie für das Eosinsilber, eine konstante Größe, sondern hängt u. a. von der Korngröße ab. Eine Imperial-spezial-sensitive Platte gab z. B. schon mit 20 ccm Wasser + 0,05 ccm Merkuronitrat ein starkes Bild (die untere Grenze wurde nicht bestimmt), während die Grenze für Schleußnerplatten bei 0,5 ccm, also zehnmal so große Konzentration liegt. Zum Vergleich kann also nur eine und dieselbe Platte im sensibilisierten und unsensibilisierten Zustande dienen, wie es hier mit der Schleußnerplatte gemacht worden ist.

(Die oben genannte, scheinbare Farbstoffentwicklung auf eine unsensibilisierte Diapositivplatte ist dadurch zu erklären, daß die betreffende Entwicklermischung (20 ccm Eosin + 0,025 ccm $Hg_2N_2O_6$) schon so viel freies Merkuronitrat enthält, daß die Entwicklergrenze für Chlorsilber überschritten ist.)

Das Merkuronitrat ist offenbar ein Entwickler, der nach ganz anderen Prinzipien wirkt, als die gewöhnlich benutzten Entwickler,

die ja alle einigermaßen gleich wirken.[9]) Man darf deshalb auch von ihm einige Aufklärung über solche Verhältnisse erwarten, über welche die gewöhnlichen Entwickler nichts Besonderes aussagen, z. B. von der Solarisation.[10]) Über diese Sache habe ich nur ganz wenige Versuche angestellt, die aber zeigen, daß das Merkuronitrat berufen ist, auch hier neue Wege anzubahnen.

Zwei Imperial-spezial-sensitive Platten wurden 10 Minuten im Abstande von 20 ccm mit einem Auerbrenner hinter dem Chapman-Jones-Sensitometer belichtet. Die Platten wurden dann 10 Minuten mit

1. 100 ccm Wasser + 0,25 ccm $Hg_2N_2O_6$
2. 97,5 „ „ + 2,5 „ „ .

entwickelt, wobei sämtliche Nummern sichtbar wurden. Im durchfallenden Lichte zeigten beide Platten eine ununterbrochene Abnahme der Schwärzung von Nr. 1 bis 25. Im reflektierten Lichte galt dasselbe für Platte 2, während Platte 1 eine schwache Abnahme der Schwärzung (Solarisation) von Nr. 5 bis 1 zeigte. Nach der Fixierung mit 20prozentigem Natriumthiosulfat zeigten beide Platten eine entschiedene Solarisation in den ersten fünf Nummern.

Die weitere Verfolgung dieser Sache überlasse ich denen, welche in derartigen Fragen mehr Erfahrung als ich besitzen. Auch möchte ich die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß die Entwicklung mit Merkuronitrat wahrscheinlich eine andere Schwärzungskurve als die gewöhnliche Entwicklung ergibt, wodurch die wahre Intensitätskurve des latenten Bildes vielleicht gefunden werden konnte.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die wässerige Lösung von Ferrichlorid ist lichtempfindlich.

2. Die wässerige Lösung des Quecksilberchlorids wird durch Eosin und Erythrosin optisch sensibilisiert.

3. Der lichtempfindliche Stoff ist in diesen Fällen ein Quecksilber-Farbstoffkomplex.

4. Die Sensibilisierung der Ederschen Flüssigkeit durch Eosin beruht auf der Bildung eines stark lichtempfindlichen Eosin-Quecksilber-Oxalatkomplexes.

5. Eine wässerige Lösung von Acridinchlorid wird durch Zusatz von Oxalat stark sensibilisiert. Die Reaktion wird durch Sauerstoff gehemmt.

6. Cyanin bildet mit Quecksilberchlorid einen sehr stark lichtempfindlichen Niederschlag.

7. Das latente Bild auf eosinsensibilisierten photographischen Platten und Papieren (und nur auf diese) läßt sich durch eine Mischung von Eosin mit stark verdünnter Merkuronitratlösung entwickeln.

8. Das latente Bild auf sämtlichen untersuchten photographischen Platten und Papieren läßt sich durch verdünnte Lösungen von Merkuronitrat entwickeln.

9. Durch das eigentümliche Verhalten dieses Entwicklers wird gezeigt, daß auf eosinsensibilisierten Platten und Papieren beim Belichten ein latentes Eosinsilberbild entsteht.

10. Quecksilberchlorid wird durch Kaliumchlorid sensibilisiert.

Literatur und Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 412. 1909.

2) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 409. 1909; **8.** 197. 1910.

3) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 208. 1910.

4) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **43.** 953. 1910.

5) Vgl. E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chemie. **63.** 687. 1908.

6) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **38.** 2602. 1905.

7) Vgl. Orndorff u. Cameron. Amer. chem. Journ. **17.** 674. 1895.

8) Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1904. S. 83—84.

9) Vgl. die Bemerkung von Sheppard (Journ. chem. Soc. **87.** 1312. Anm. 1905), daß das reduzierende Ion des Entwicklers überall ein Anion ist. In dem hier benutzten Entwickler ist es aber das Kation, das reduzierend wirkt.

10) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 147. 1910.

Köbenhavn, November 1910.

Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kopenhagen.)

Die einzige Beziehung, welche bisher zwischen der Art des lichtempfindlichen Stoffes und der Art der wirksamen Strahlung vorhanden war, ist bekanntlich der von Grotthuss ausgesprochene Satz: Nur das absorbierte Licht vermag chemische Wirkungen auszuüben. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Satz umzukehren. Im allgemeinen läßt sich dies aber nicht tun, wie schon mehrfach gezeigt worden ist. Im folgenden werde ich den Nachweis versuchen, daß die Umkehrung des Satzes von Grotthuss für eine bestimmte Gruppe von Stoffen durchführbar ist.

Zu den markantesten Beispielen von der Nichtumkehrbarkeit des Grotthusschen Satzes zählt das Verhalten der Fehlingschen Lösung. Bekanntlich ist diese Lösung schwach lichtempfindlich, wobei sich Kuprooxyd ausscheidet, während die Weinsäure oxydiert wird. Wie Byk[1]) gefunden hat, ist aber die Fehlingsche Lösung nicht für die im Orange absorbierten Strahlen, welche die blaue Farbe der Lösung bedingen, empfindlich, sondern nur für Ultraviolett, wobei gleichzeitig ein dieser Empfindlichkeit entsprechendes Absorptionsband gefunden wurde. Nun ist wohl die Zahl derjenigen Stoffe, welche für kurzwelliges Licht empfindlich sind, weit größer als die Zahl derer, welche durch langwelliges Licht chemisch verändert werden. Diese Tatsache schließt jedoch kein Verständnis des sonderbaren Verhaltens der Fehlingschen Lösung in sich, und es fragt sich deshalb: Warum ist die Fehlingsche Lösung nur für Ultraviolett, nicht aber für das gleich stark absorbierte orange Licht empfindlich?

Vergegenwärtigen wir uns, was eigentlich dabei geschieht. Das Kupfer wird reduziert, d. h. es verliert eine positive Ladung pro Atome. Stellen wir uns auf dem Boden der Elektronenlehre, so besagt das, daß das Kupfer ein Elektron aufnimmt. Nun ergibt sich aber der zwingende Schluß, daß dieses Elektron nicht eher vom Kupfer aufgenommen werden kann, als es irgendwo freigemacht worden ist. Die erste Wirkung des Lichtes muß somit in der Los-

lösung eines Elektrons bestehen, und diese Loslösung kann nur am Weinsäurerest stattfinden, der dabei oxydiert wird. Die primäre Wirkung des Lichtes muß also in der Oxydation des Weinsäurerestes bestehen, wobei ein Elektron freigemacht wird. Nun hat Byk[2]) in einer späteren Arbeit nachgewiesen, daß das Absorptionsband im Ultraviolett eben vom Weinsäurerest herstammt, während das orange Absorptionsband vom Kupfer verursacht wird. Es wird danach verständlich, daß die Lichtwirkung eben im Ultraviolett, wo der primäre lichtempfindliche Stoff seine Absorption hat, stattfinden muß, nicht aber im Orange, wo die Absorption eine rein thermische ist.

Das hier gewonnene Ergebnis läßt sich verallgemeinern. Bei photochemischen Vorgängen von derselben Art wie der oben besprochene, also bei Oxydations-Reduktionsvorgängen, muß die primäre Lichtwirkung stets in einer Loslösung eines Elektrons, also in einer Oxydation, bestehen, worauf das freigewordene Elektron von einem zweiten Stoffe, der dabei reduziert wird, chemisch gebunden wird. Bei photochemischen Oxydations-Reduktionsprozessen ist somit der oxydable Stoff stets der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil, und die Farbenempfindlichkeit des Gemisches (oder des Komplexes) ist durch die Absorption des oxydablen Stoffes bestimmt.

Außer dem oben besprochenen liegen eine ganze Reihe von Beispielen vor, welche die Anwendung des Satzes illustrieren:

1. Sämtliche Oxydationen durch freien Wasserstoff, welche im sichtbaren oder benachbarten ultravioletten Lichte beschleunigt werden. Der Sauerstoff besitzt für diese Wellenlängen überhaupt keine meßbare Absorption, und die Empfindlichkeit muß somit dem oxydablen Stoffe zugerechnet werden. Als Beispiele nenne ich die Oxydation von Jodion (blau), Schwefelion (rot), Sulfition (rot), Pyrogallol, Kuprochlorid, Ferrosalze. Betreffs der Ferrosalze habe ich beobachtet, daß ihre Oxydation durch Sauerstoff im Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe sehr stark beschleunigt verläuft. Die Oxydation geht aber gleich schnell vor sich, ob die Lösung in einem Quarz-Reagenzglas oder einem Uviolglas befindlich ist. Da der Sauerstoff für die vom Uviolglase durchgelassenen Strahlen nicht empfindlich ist, muß die Empfindlichkeit dem Ferrosalze zugeschrieben werden. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion ist jetzt im Gange.

2. Die Sensibilisierung von Quecksilberchlorid oder der Eder-

schen Flüssigkeit durch Eosin oder Erythrosin,[3]) die dadurch oxydiert werden, während das Quecksilbersalz reduziert wird.

3. Die Mischung von Chinin und Chromsäure. Wie Luther und Shannon Forbes[4]) gezeigt haben, kommt es in diesem Falle einzig und allein auf die Absorption des Chinins, also des oxydablen Stoffes an.

Die Chromatgelatine bildet anscheinend eine Ausnahme von der erwähnten Regel, insofern als die Empfindlichkeit tatsächlich im Absorptionsbereiche des Bichromats liegt, das ja beim Prozesse reduziert wird. Betrachtet man aber die Reaktionsgleichung:

$$2\,K^{\cdot} + Cr_2O_7'' = Cr_2O_3 + K_2O + 3\,O$$

so zeigt sich, daß es eben das Bichromation ist, das beim Belichten zwei Elektronen verliert, d. h. vorübergehend bis zur Überchromsäure oxydiert wird, ganz wie man es ja bei der Elektrolyse einer Bichromatlösung annehmen muß. Daß dann nachher die Überchromsäure bis zu Chromoxyd reduziert wird, hängt ja doch nur von der Anwesenheit eines Reduktionsmittels, der Gelatine, ab. Daß die Verhältnisse bei der Mischung Chinin-Chromsäure anders liegen, hängt offenbar davon ab, daß das Chinin, wie Luther und Shannon Forbes gezeigt haben, beim Belichten sehr schnell in eine besondere „Lichtform" übergeht, daß es also lichtempfindlicher als die Chromsäure ist.

Für diejenigen Prozesse, bei welchen freie Halogene mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Wasser oder organische Kohlenwasserstoffe reagieren, liegt die Vermutung sehr nahe und ist auch mehrfach ausgesprochen worden, daß die „Primärbelichtung" des Chlors eine Abspaltung von Elektronen bewirkt, daß das Chlor also, gleichwie das Bichromat, primär ein sehr unbeständiges Oxydationsprodukt bildet, das sich dann nachher mit anderen Stoffen vereinigt, oder durch dessen freiwilligen Zerfall die Umwandlungen anderer Stoffe (z. B. das Ozon[5]) durch Koppelung beschleunigt werden.

Wenn man somit mit einiger Berechtigung annehmen darf, daß die primäre Lichtwirkung bei einem Oxydations-Reduktionsprozeß stets in einer Oxydation des oxydablen Stoffes besteht, lassen sich weiter einige allgemeine Sätze ableiten.

Erstens müssen sämtliche oxydable Stoffe oder Stoffgruppen, welche eine selektive Absorption aufzeigen, mehr oder weniger lichtempfindlich sein. Eine ähnliche Auffassung (ohne daß jedoch das Hauptgewicht auf den oxydablen Stoff ge-

legt worden ist) ist schon mehrfach vermutungsweise ausgesprochen worden,[6]) erhält aber erst hier eine nähere Begründung. Das Gesetz von Grotthuss läßt sich somit für oxydable Stoffe umkehren.

Um weiter zu gelangen, muß erst eine Definition von „Lichtempfindlichkeit“ geschaffen werden. Unter diesem Worte versteht man jetzt recht verschiedene Dinge. Man rechnet z. B. gewöhnlich die Bromsilbergelatine für lichtempfindlicher als die Chromatgelatine, obwohl eine Lichtmenge, welche in letzterer eine sehr meßbare Menge von Chromoxyd bilden kann, in erstere eine kaum nachweisbare Stoffumwandlung hervorruft. Die wässerige Lösung von Ferrichlorid, die bisher für unempfindlich gehalten wurde, zeigt sich bei Anwendung der Ederschen Flüssigkeit als Entwickler[7]) als ebenso lichtempfindlich als z. B. das Ferrioxalat in der gewöhnlich benutzten Konzentration. Wie diese Beispiele zeigen, hängt die „Lichtempfindlichkeit“ eines Stoffes in erster Linie von der Feinheit der Mittel ab, mit deren Hilfe man jederzeit eine Änderung des Stoffes nachweisen kann, also von einem ganz sekundären, analytischen Vorgang.

Für die hier dargelegte Auffassung liegt es am nächsten, die Lichtempfindlichkeit als die Arbeit zu definieren, welche für die Abtrennung eines Elektrons aufgewendet werden muß; diese Definition wird im folgenden benutzt werden. Für gleiche absorbierte Energiemengen wird die Lichtempfindlichkeit somit der Haftintensität umgekehrt proportional, dem Reduktionspotential annähernd proportional sein müssen.

Wenn nun bei der Belichtung kein Oxydationsmittel, sondern nur ein oxydabler Stoff anwesend ist, so wird sehr bald ein stationärer Zustand erreicht werden (Primärbelichtung), die von der Lichtstärke abhängt, und die je nach der Zustandsform schneller oder langsamer abklingt, wenn die Belichtung aufhört.[8]) Ist aber ein Oxydationsmittel vorhanden, so muß der Verbrauch der freigewordenen Elektronen in erster Linie von der Geschwindigkeit abhängen, womit das Oxydationsmittel seine Wirkung zu entfalten vermag, nicht aber vom Oxydationspotential, das in diesem Zusammenhang unwesentlich ist. Die Berechtigung dieser Schlußweise wird dadurch nicht beeinträchtigt, daß die Ursache der verschiedenen Oxydationsgeschwindigkeiten der Oxydationsmittel vorläufig ganz unbekannt ist.

Es kann dann die Geschwindigkeit bei der Primärbelichtung

entweder größer oder kleiner als die Oxydationsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels sein. Im ersten Falle muß die Lichtempfindlichkeit mit der Oxydationsgeschwindigkeit steigen, im zweiten Falle davon unabhängig sein, d. h. sämtliche Mischungen (oder Verbindungen) des oxydablen Stoffes mit verschiedenen Oxydationsmitteln müssen die gleiche Empfindlichkeit haben. Fälle der letzten Art sind mir nicht bekannt, was darauf hindeuten könnte, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die primäre Loslösung des Elektrons vor sich geht, eine große ist, wie es ja auch die Erfahrung zeigt (Chlor, Ferro- und Ferricyankalium in ihrer Wirkung auf H_2O_2, Bromsilbergelatine etc.). Für den ersten Fall finden sich aber zahlreiche Beispiele. Man vergleiche z. B. die reine Edersche Flüssigkeit, die vielleicht im äußersten Ultraviolett eine schwache Eigenempfindlichkeit besitzt, mit dem Ferrioxalat oder Manganioxalat oder die Katalyse der Ederschen Flüssigkeit mit verschiedenen Oxydationsmitteln, von welchen die schnell wirkenden, wie Ferrisalze, Permanganate, Goldchlorid und Platinchlorid eine starke Beschleunigung hervorrufen, während die langsamen Oxydationsmittel wie Jodsäure, Kaliumbromat und Ammoniumpersulfat nur schwach katalysieren.

Als spezielle Anwendung dieser Betrachtung erscheint der Satz, daß jeder lichtempfindliche Oxydations-Reduktionsvorgang, bei welchem das Oxydationsmittel langsamer als der freie Sauerstoff oxydiert, durch Sauerstoff gehemmt werden muß (wenn Koppelung nicht stattfindet; siehe unten). Betrachtet man z. B. die organischen Kohlenwasserstoffe als sehr langsame Oxydationsmittel, so wird dadurch die Sauerstoffhemmung bei den Photochlorierungen verständlich. Von dieser wahren Sauerstoffhemmung wohl zu unterscheiden ist die scheinbare Sauerstoffhemmung, die z. B. beim Ferrioxalat vorhanden ist, wo der Sauerstoff nur dadurch wirkt, daß er das eine Reaktionsprodukt (das Ferrooxalat) wieder zum ursprünglichen Stoff zurückverwandelt.

Es läßt sich weiter einige Fingerzeige für die Art der photochemischen Katalysatoren geben. Ein photochemischer Katalysator kann entweder den rein primären Lichtprozeß, also die Loslösung von Elektronen, oder den sekundären, rein chemischen Prozeß beeinflussen.

In einer ersten Gruppe kommen:

1. Sämtliche Einflüsse, welche die Loslösung des Elektrons direkt erleichtern, d. h. die Haftintensität vermindern können, z. B.

der Einfluß des Lösungsmittels (Dielektrizitätskonstante), Komplexbildung usw. Beispiele sind wahrscheinlich die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit vieler Metallverbindungen durch Lösen in organischen Lösungsmitteln[14]); die sensibilisierende Wirkung von Kaliumchlorid auf Quecksilberchlorid.

2. Jede Erhöhung der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes durch Gleichgewichtverschiebung. Von den vielen hierher gehörigen Vorgängen nenne ich nur die Wirkung von Säuren auf die Empfindlichkeit von Jodidlösungen.

3. Die Wirkung von Stoffen, welche die losgelösten Elektronen schneller als vorher verbrauchen können, d. h. schneller oxydierende Stoffe als das ursprünglich vorhandene Oxydationsmittel. Der beschleunigte Verlauf des neuen Oxydations-Reduktionsprozesses kann dann entweder durch Komplexbildung oder durch Koppelung auf den ursprünglichen, langsamen Vorgang übertragen werden. Beispiele sind die Eisenkatalyse der Ederschen Flüssigkeit, die Wirkung von Metallsalzen auf die Oxydation von organischen Säuren mit freiem Sauerstoff, die Eisenkatalyse des Kaliumkupferoxalates[9]) und viele andere.

In diesen drei Fällen findet nur insofern eine optische Sensibilisierung statt, als die Absorptionskurve des lichtempfindlichen Stoffes durch Komplexbildung oder durch den Einfluß des Lösungsmittels etwas verschoben werden kann. Die Sensibilisatoren dieser drei Abteilungen brauchen nicht lichtempfindlich zu sein.

4. Die Wirkung von Stoffen, welche leichter oxydierbar, also bei gleicher Absorption lichtempfindlicher als die ursprünglichen oxydablen Stoffe sind. Diese höhere Lichtempfindlichkeit braucht natürlich nicht dem isolierten Sensibilisator eigen zu sein, sondern sie kann ebensogut erst durch die Anwesenheit der übrigen Bestandteile des Reaktionsgemisches bedingt werden. Wie im vorigen Fall kann auch hier der schnellere Vorgang durch Komplexbildung oder durch Koppelung seine Wirkung auf den ursprünglichen Prozeß übertragen.

In diesem Falle findet eine ausgesprochene optische Sensibilisierung statt, indem die Lichtempfindlichkeit hauptsächlich dem leichter oxydablen Sensibilisator zukommt. Es gehören hierher sämtliche bisher bekannte Fälle von optischer Sensibilisierung (z. B. der Bromsilbergelatine, der Ederschen Flüssigkeit, des Jodwasserstoffs) durch Farbstoffe. Die dazu geforderte große Lichtempfindlichkeit einer Reihe von Sensibilisatoren sind durch die Untersuchungen von Gold-

mann,[10]) Luther und Shannon Forbes,[4]) mir[7]) u. a. dargetan. Es gehören weiter in diese Gruppe Erscheinungen wie die Erhöhung der Ausbleichgeschwindigkeit vieler Farbstoffe durch Oxalate, oder die Sensibilisierung von Ferri-, Kupri-, Mangani- und Merkurisalze durch leicht oxydable, organische Sauren, oder die Sensibilisierung des Ozons durch das stark lichtempfindliche Chlor usw.

Für diejenigen photochemischen Sensibilisierungen der Abteilungen 3 und 4, bei welchen eine Komplexbildung eintritt, ergibt sich als notwendige Folgerung, daß die Sensibilisierung eine gegenseitige sein muß, dann die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes hängt sowohl von der Lichtempfindlichkeit des oxydablen Stoffes als auch von der Oxydationsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels ab. Beispiele hierfür sind die gegenseitige Sensibilisierung von Eosin, resp. Erythrosin und Quecksilberchlorid, von mehrwertigen Metallsalzen und organischen Säuren.

Um die Art eines photochemischen Katalysators schnell angeben zu können, konnte man sie nach der hier gegebenen Einleitung als 1. physikalische, 2. Massenwirkungs-, 3. Oxydations- und 4. Reduktions-Sensibilisatoren bezeichnen.

In einer zweiten Gruppe kommen sämtliche Katalysatoren, welche auch im Dunkeln beschleunigen, also „Dunkel-Sensibilisatoren". Es findet hier natürlich gar keine optische Sensibilisierung statt.

Die Berechtigung dieser Zweiteilung wird durch die bekannte Tatsache gestützt, daß die Lichtreaktionen im allgemeinen ganz andere Katalysatoren als die zugehörigen Dunkelreaktionen besitzen.

Die Fähigkeit des Lichtes, aus den Stoffen Elektronen abzutrennen, also lichtelektrisch erregend zu wirken, steigt bekanntlich mit der Brechbarkeit sehr stark an. Es findet darin die bekannte Tatsache seine Erklärung, daß die Häufigkeit photochemischer Wirkungen mit abnehmender Wellenlänge des erregenden Lichtes sehr stark zunimmt. Das äußerste Ultraviolett vermag deshalb chemische Wirkungen bei solchen Stoffen hervorzubringen, welche für sich gar keine Fähigkeit zur Abtrennung von Elektronen besitzen, also nicht freiwillige Vorgänge zu erzwingen. Es stimmt dies aufs beste mit der Erfahrung überein, die zeigt, daß fast sämtliche bisher bekannte reversible Lichtprozesse nur im äußersten Ultraviolett vor sich gehen können (z. B. Sauerstoff-Ozon, Anthrazen-Dianthrazen, die Spaltung des Schwefelsäureanhydrids und des Chlorwasserstoffs usw.).

Die einzigen, mir bekannten Ausnahmen bilden die Umwandlung des Selens und die Kohlensäureassimilation. Für das Selen ist erstens die Natur der Umwandlung noch vollständig unbekannt, und zweitens kennt man ja auch andere Stoffe, z. B. die Alkalimetalle, welche durch langwelliges Licht stark lichtelektrisch erregt werden. Betreffs der Kohlensäureassimilation zeigen die neuen Versuche von D. Berthelot und Gaudechon,[11]) sowie Stoklasa und Zdobnicky,[12]) daß das Kohlendioxyd durch Wasserstoff in ultraviolettem Lichte zum Formaldehyd reduziert werden hann. Ersetzt man aber den Wasserstoff durch ein stärker wirkendes Reduktionsmittel wie Chlorophyll, so wird die Reaktion für die Absorption des Chlorophylls sensibilisiert. Ein ähnliches Beispiel bietet die reversible Umwandlung des Acridins in Diacridin, die durch Zusatz von Oxalaten sehr stark beschleinigt wird.[13])

Die im vorhergehenden dargelegte Auffassung deckt sich in vielen einzelnen Punkten mit den Ausführungen von verschiedenen Chemikern und Physikern, wie Bancroft, Stark, Joly, Luther, Weigert, Byk, Goldmann u. a. Soviel mir bekannt, ist jedoch bisher nicht die spezielle Bedeutung des oxydablen Stoffes gewürdigt worden, wodurch eben die Theorie eine übersichtliche und handliche Form erhält. Sie soll nur als eine Arbeitshypothese aufgefaßt werden, die aber schon in ihrer jetzigen Form eine Unmenge von Fragestellungen bietet, welche sämtlich der experimentellen Untersuchung zugänglich sind.

Zusammenfassung.

1. Bei photochemischen Oxydations-Reduktionsprozessen ist der oxydable Stoff der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil, der auch die Farbenempfindlichkeit bestimmt.

2. Der Satz von Grotthuss läßt sich für oxydable, selektiv absorbierende Stoffe umkehren.

3. Die Lichtempfindlichkeit des oxydablen Stoffes hängt nur von seiner Haftintensität ab.

4. Für einen gegebenen oxydablen Stoff hängt die Geschwindigkeit des Lichtprozesses von der Oxydationgeschwindigkeit des Oxydationsmittels ab.

5. Eine Einteilung des photochemischen Sensibilisatoren wird gegeben.

Literatur und Anmerkungen.

1) A. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie. **49.** 681. 1904.
2) Zeitschr. f. phys. Chemie. **61.** 5. 1908.
3) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 214. 1911.
4) Journ. amer. chem. Soc. **31.** 770. 1909.
5) F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie. **14.** 591. 1908.
6) z. B. von Bodländer: „Über langsame Verbrennung", S. 404. 1899.
7) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 219, 220. 1911.
8) Vgl. Weigert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43.** 953. 1910.
9) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. II. 23.
10) Inaug.-Diss. Leipzig 1908.
11) Compt. rend. **150.** 1690. 1910.
12) Chem. Ztg. **1910.** 945.
13) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 219. 1911.
14) Siehe auch die während der Korrektur erschienene Arbeit Plotnikows (Zeitschr. f. physik. Chemie **75.** 396. 1910) über die Oxydation des Jodoforms. Die Geschwindigkeitskonstanten sind den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel fast ohne Ausnahme antibat.

Köbenhavn, November 1910.

(Eingegangen am 19. November 1910.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

H. Harting. Optisches Hilfsbuch für Photographierende. 180 S. mit 56 Fig. im Text. Berlin 1909, Gustav Schmidt. M. 4,50.

Es ist eine bedauerliche Tatsache, daß die photographische Kamera im allgemeinen wenig kritisch gehandhabt wird; viele Naturwissenschafter kennen die Eigenschaften der Objektive nicht viel genauer, als der amtliche Fleischbeschauer diejenigen des Mikroskops. Die Folgen sind ungeeignete Wahl der abbildenden Systeme und unzulängliche Ausnutzung ihrer Leistungsfähigkeit. Das vorliegende Buch führt in elementarer, weiten Kreisen faßlicher Weise in die geometrisch-optischen Grundsätze ein, auf denen die Konstruktion und die Wirkung der photographischen Objektive beruhen. Die Ausbreitung des Lichtes, die für die Lehre von der Zentralprojektion fundamentalen Eigenschaften der Lochkammer, die Spiegelung und Brechung des Lichtes und die Linsengesetze werden sachgemäß dargestellt; dann folgen klar und anschaulich gehaltene Kapitel über sphärische Abweichung, Koma, Astig-

matismus und Bildfeldwölbung, über die Abbesche Theorie der Strahlenbegrenzung und Orthoskopie, über Helligkeitsverhältnisse, Tiefenschärfe und Farbenabweichung; schließlich werden Ausführungen über die hauptsächlichen Objektivtypen gebracht, die den Interessenten aufs beste orientieren und über die wichtigsten Fragen bezüglich der spezifischen Leistungen der einzelnen Systeme informieren.

Der Verf. hat die schöne Monographie für Liebhaber- und Berufsphotographen geschrieben; aber jeder Naturwissenschafter wird aus ihr reiche Anregung und Kenntnisse schöpfen. Es wäre freudig zu begrüßen, wenn der Verf. ein größeres, für den Physiker und Chemiker berechnetes Werk in ähnlicher Stoffanordnung schaffen wollte.

Karl Schaum.

Alfred Neumann und **F. Staeble.** Das photographische Objektiv. 145 S. mit 56 Abb. und 11 Tabellen. Leipzig 1909. Ed. Liesegang (M. Eger). (Photogr. Bücherschatz. Bd. VIII.) M. 2,50.

Die Verf. haben sich mit Erfolg bemüht, ohne Aufwand mathematischer Hilfsmittel, ohne Einseitigkeit und dabei doch auf engem Raum die Theorie des photographischen Objektives zu entwickeln. Die beigegebenen Aufnahmen sind instruktiver als es lange Ausführungen sein könnten, und die Tabellen erleichtern dem Leser in hohem Maße die Berechnung der zur Konstantenbestimmung usw. ausgeführten Messungen. Das Buch ist jedem, der sich ernstlich mit der Photographie beschäftigt, bestens zu empfehlen; bei photographischen Übungen wird es mit gutem Erfolg verwendet werden.

Karl Schaum.

Hans Schmidt. Die photographische Praxis. Handbuch für die Ausübung der Photographie. 319 S. mit 127 Fig. im Text, 14 Tabellen, 1 Farbtafel und 1 Bildmesser. Berlin 1909, Union Deutsche Verlagsgesellschaft. M. 3,—.

Die Darlegungen des Verf.'s lassen auf Schritt und Tritt erkennen, daß hier ein Autor Anleitungen für photographische Arbeiten gibt, dem reichste eigene Erfahrung auf allen einschlägigen Gebieten zur Seite steht. Sowohl die Beschreibungen und Prüfungsvorschriften für die Kamera und ihren Zubehör, wie die Schilderung der geometrisch-optischen Grundlagen der Bildentstehung und die Anleitungen zur Untersuchung der Objektiveigenschaften bzw. -Konstanten, wie auch schließlich der photographisch-chemische Teil sind sachgemäß, dabei sehr elementar durchgeführt und bei ihrer Gründlichkeit und Ausführlichkeit aufs beste geeignet, bei praktischen Übungen dem Lehrer und dem Schüler die Arbeit wesentlich zu erleichtern. Aber auch jedem, der sich selbständig mit den photographischen Methoden vertraut machen will, wird das Buch ein zuverlässiger Ratgeber sein.

Karl Schaum.

Hans Spörl. Die Photographie in der Technik. Ein Leitfaden zur praktischen Anwendung der Photographie für technische Berufskreise. (Bibliothek d. gesamten Technik, Bd. 115.) 189 S. mit 48 Abb. im Text. Hannover 1909, M. Jänecke. M. 3,—.

Der vorliegende Leitfaden will „Die Anwendungen der Photographie zur bildlichen Wiedergabe von beruflichen Objekten der Architekten, Ingenieure, Bildhauer, Kunstgewerbler u. a. schildern". Dem Titel und dem Programm nach wird mancher eingehende Ausführungen über die Technik der Aufnahme von Gebäuden, Interieurs, Denkmälern, Maschinen, Erzeugnissen des Kunstgewerbes usw. erwarten; es werden jedoch eigentlich nur die photographischen Prozesse geschildert. Das Gebotene ist durchaus sachgemäß, wie es bei der reichen Erfahrung des Verf.'s nicht anders zu erwarten war; derartige Leitfäden gibt es aber bereits in recht stattlicher Zahl; ein Buch mit Darlegungen, die sich in der angedeuteten Richtung bewegten, wäre dagegen ein wirkliches Bedürfnis gewesen. Hoffentlich entschließt sich der Verf. bei einer Neuauflage den chemischen Teil erheblich einzuschränken und einen optischen anzugliedern.

Karl Schaum.

Curt Schmidt. Die Photographie im Dienste wissenschaftlicher Forschung. 222 S. mit 81 Abbildungen. (Naturw. Taschenbibliothek, Bd. 3.) Wien u. Leipzig, A. Hartleben. (o. J.) M. 2,—.

Das Bändchen enthält eine Reihe sachlich und anregend geschriebene Kapitel über wichtige Anwendungsgebiete der Photographie, wie z. B. astronomische und meteorologische Photographie, Spektro-, Mikro-, Röntgenphotographie u. a. Man kann nicht erwarten, daß eine Sammlung, der nur ein relativ geringer Raum zur Verfügung steht, das Riesengebiet der wissenschaftlichen angewandten Photographie auch nur annähernd zu skizzieren vermöchte; jedoch scheint es mir, daß durch eine glücklichere Auswahl bei gleichem Umfang mehr hätte geboten werden können. Die ja an und für sich sehr interessanten Erscheinungen der elektrischen Entladungsfiguren, der Wirkungen radioaktiver und photechischer Stoffe hätten ganz gut eine viel knappere Darstellung vertragen; ganz besonders gilt das von dem Kapitel „Nachtbilder, ein photographisches Rätsel", in dem die Zengerschen phosphorographischen und fluorographischen Aufnahmen geschildert werden und die Zengersche „Annahme elektrischer Ausströmungen aus den Bergspitzen gegen den Himmelsraum, bei denen die Bergspitzen die negativen Pole, die Kathoden, bilden . . . und das Kathodenlicht . . . die fluoreszierenden Schichten von Eis usw. . . erregt," zur Erklärung herangezogen sind. Auf diese Weise hätte Raum für unvergleichlich viel wichtigere wissenschaftliche Anwendungen der Photographie, z. B. für die Kinematographie, Photogrammetrie u. a. gewonnen werden können.

Karl Schaum.

G. H. Emmerich. Lexikon für Photographie und Reproduktionstechnik. 944 S. mit 36 Tafeln, 249 Einzelabbildg. und 414 Abbildg. im Text. Wien und Leipzig 1910, A. Hartleben. M. 10,—.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß für die weitverzweigten und für Wissenschaft, Kunst und Technik hochbedeutenden Gebiete der Photographie und Reproduktionstechnik ein Nachschlagewerk von der Gattung, wie sie für Mikroskopie, Elektrotechnik u. a. längst geschaffen ist, ein dringendes Bedürfnis darstellt. Man wird deshalb in allen interessierten Kreisen das Erscheinen des vorliegenden Werkes mit Freuden begrüßen, wenn man auch mit manchen Einzelheiten in den Ausführungen nicht einverstanden ist. — Die Liste der Mitarbeiter weist die Namen zahlreicher bekannter Forscher und Praktiker auf. — Das Werk wird bei selbständigen Arbeiten wie auch beim Unterricht beste Dienste leisten. Karl Schaum.

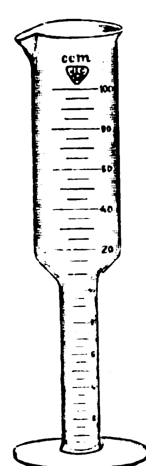
Kleine Mitteilungen.

Meß- und Verdünnungs-Zylinder.[1])

Von

M. v. Schwarz.

Das hier abgebildete Modell war ursprünglich zum Messen und Verdünnen von konzentrierten Entwicklern ausgedacht, aber wie Versuche gezeigt haben, eignet sich dieser Zylinder auch sonst sehr gut, besonders dann, wenn ein kleines Volumen z. B. einer ziemlich viskosen Flüssigkeit auf ein bestimmtes Maß „aufgefüllt" werden soll. Da hier kein Umgießen, wie bei der bisherigen Verwendung von zwei verschieden großen Meßzylindern nötig ist, so kann leicht eine viel größere Genauigkeit erreicht werden.



Die Handhabung ist im besonderen auch noch dadurch vereinfacht, daß das Volumverhältnis 1 : 9 des unteren zum oberen Teil die nötigen Rechnungen speziell bei Herstellung von prozentualen Lösungen, sehr erleichtert. Der untere verjüngte Teil des Meßzylinders beeinträchtigt das Mischen kaum und bei besonders zähflüssigen Lösungen kann man dasselbe leicht durch Eintauchen eines unten verdickten Glasstabes befördern.

Salzburg, Dezember 1910.

[1]) Erhältlich bei: Johannes Greiner, München, Mathildenstraße Nr. 12. (D. R. G. M. 415188).

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 8.

Über Helligkeit und Tiefe insbesondere bei der naturgetreuen photographischen Abbildung.

Von

Alexander Gleichen,

Regierungsrat.

Mit 4 Figuren.

Erklärung der mathematischen Zeichen.

$B = \frac{\varrho'}{\varrho}$ das Vergrößerungsverhältnis in der E. P. und A. P.

$\beta = \frac{y'}{y}$ die Lateralvergrößerung in konjugierten Punkten.

c Constante in der Formel für die Helligkeit.

d Der Abstand der beiden Teilsysteme eines Teleobjektivs.

$D = \frac{1}{\varphi}$ Brechkraft eines Objektivs in Dioptrien.

e Abstand der Vorderblende von der Objektivlinse.

f Vordere Brennweite des Auges.

φ Brennweite des Objektivs.

φ_1 und φ_2 Brennweiten der beiden Glieder eines Teleobjektivs.

H Helligkeit.

H_0 Helligkeit für Einstellung auf Unendlich.

K Vorübergehend eingeführte Konstante in der Helligkeitsformel.

l Entfernung des Auges S_{II} vom Photogramm.

$L = \frac{1}{l}$ Refraktion des das Photogramm betrachtenden Auges S_{II}.

m Zahl, welche angibt, wie oft das Photogramm nachträglich vergrößert ist.

n und n' Brechungsexponenten im Objekt- und Bildraum.

w_0 Physiologischer Grenzwinkel.

q Entfernung des scharf eingestellten Objektes vom Mittelpunkt der E. P.

q_1 Entfernung desjenigen Objektpunktes vom Mittelpunkt der E. P., der infolge der Tiefe gerade noch scharf erscheint. Diese Entfernung wird mit $(q_1)_v$ resp. $(q_1)_h$ bezeichnet, je nachdem der vordere oder hintere dieser Punkte gemeint ist.

$R = \frac{1}{q}$ Reziproke Entfernung des scharf eingestellten Objektes vom Mittelpunkt der E. P. des Objektivs, zugleich Refraktion eines Auges S_{II} am Orte der E. P., das das Objekt fixiert.



ϱ und ϱ' Radien der als kreisförmig vorausgesetzten Ein- u. Austrittspupille (E. P. und A. P.) des Objektivs.

$S = (q_1)_h - (q_1)_v$ Tiefenstrecke, d. h. die auf der optischen Achse gemessene Breite desjenigen objektseitigen Raumgebietes, das noch relativ scharf auf dem Photogramm erscheint.

$\sigma = \frac{1}{S}$ Reziproker Wert der Tiefenstrecke.

T Dioptrische in Dioptrien gemessene Tiefe.

T_v und T_h Dioptrische Vorder- und Hintertiefe, die ihren absoluten Werten nacheinander gleich sind.

x Entfernung des Objektes vom vorderen Brennpunkt des Objektivs.

x_0 Entfernung des vorderen Brennpunktes des Objektivs vom Mittelpunkt der *E. P.*

y Objektgröße.

y' Größe des vom Objekt entworfenen Bildes.

z Radius des Zerstreuungskreises.

z_0 Radius des größten Zerstreuungskreises, der auf dem Photogramm keine Unschärfe erzeugt.

§ 1. Die Helligkeit bei der photographischen Aufnahme. Allgemeine Formel.

In der „Einführung in die medizinische Optik", Leipzig 1904, habe ich auf Seite 141 u. f. die strenge Formel entwickelt, nach der die Flächenhelligkeit[1]) bei einem zentrierten optischen System, zu denen als Spezialfall auch die photographischen Objektive gehören, in der Nähe der Achse zu berechnen ist. Für die Helligkeit H findet sich dort auf S. 142, Gleichung (12) der Ausdruck.[2])

$$H = \frac{c \cdot \varrho^2}{\varphi^2}\left(\frac{x}{x + x_0}\right)^2. \qquad (1)$$

In diesem Ausdruck bedeuten

c eine Konstante, die von den auf das optische System bezüglichen Größen unabhängig ist und nur von der Beleuchtungsstärke des Objektes abhängt,

ϱ den Radius der Eintrittspupille (A. P.) des Systems,

φ die vordere Brennweite des Systems,

x die Entfernung des strahlenden Objektes vom vorderen Brennpunkt des Systems,

x_0 die Entfernung des vorderen Brennpunktes F des Systems vom Mittelpunkt R der Eintrittspupille des Systems.

In der Figur 1 sind die betreffenden Verhältnisse näher erläutert.

Im Punkte P befindet sich ein achsensenkrechtes Objekt y, das

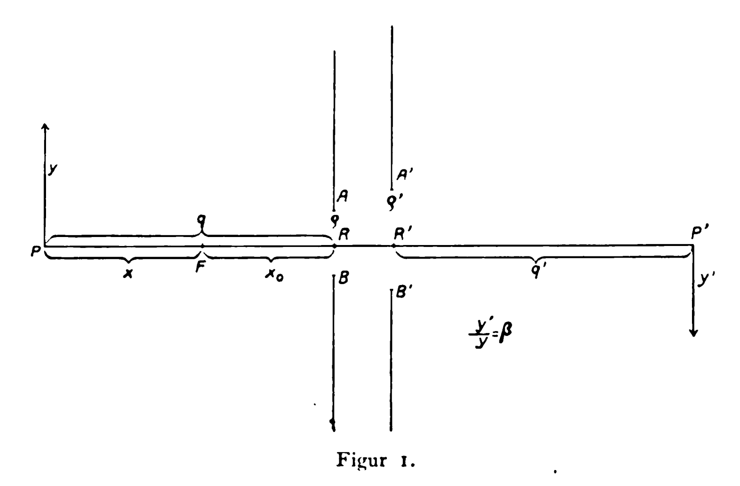
bei P' das achsensenkrechte Bild y' erzeugt. Die Mittelpunkte der E. P. und A. P. sind mit R und R' bezeichnet und die Radien der E. P. und A. P. sind:

$$RA = RB = \varrho$$
$$R'A' = R'B' = \varrho'$$

Punkt F stellt den vorderen Brennpunkt des Systems vor, so daß also

$$PF = x$$
und $$RF = x_0$$ ist.

Bezeichnet man noch in bekannter Weise das Verhältnis von



Figur 1.

Bildgröße y' zur Objektgröße y mit β, so ist nach einer Grundformel der Dioptrik:

$$\beta = \frac{\varphi}{x} \cdot \tag{2}$$

Ferner hat man, wenn man das Verhältnis des Radius ϱ' der Austrittspupille (A. P.) zum Radius ϱ der E. P.

$$\frac{\varrho'}{\varrho} = B \tag{3}$$

setzt, zufolge der Gleich. (20) auf S. 81 der Einf. in die med. Optik

$$x_0 = \frac{\varphi}{B} \cdot \tag{4}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2) und (4) wird Gleichung (1).

$$H = c \cdot \left(\frac{\varrho}{\varphi}\right)^2 \left(\frac{1}{1 + \frac{\beta}{B}}\right)^2. \qquad (5)$$

Für entferntere Objekte wird $\beta = o$ und der Einfluß der Größe B, welche wesentlich durch die Blendenstellung bedingt ist, fällt ganz heraus. Gleichung (5) wird im letzteren Falle:

$$H_0 = c \cdot \left(\frac{\varrho}{\varphi}\right)^2.$$

Da der Ausdruck

$$\frac{2\varrho}{\varphi} = M \qquad (6)$$

das sogenannte Öffnungsverhältnis darstellt, so hat man den bekannten Satz:

Die Helligkeit eines photographischen Objektivs ist für sehr entfernte Objekte dem Quadrat des Öffnungsverhältnisses proportional.

Für nahe Objekte, bei denen als β von Null verschiedene Werte annimmt, macht sich unter Umständen der Einfluß der Blendenstellung stark bemerkbar. Für symmetrische Objektive, bei denen die wirksame Blende im Symmetriepunkt steht und solchen, bei denen der Wert von B ganz oder doch nahezu der Einheit gleich ist, hat man für die Helligkeit den Ausdruck

$$H = c \cdot \frac{\varrho^2}{\varphi^2} \cdot \left(\frac{1}{1 + \beta}\right)^2.$$

Findet z. B. Abbildung auf gleiche Größe statt, so ist $\beta = 1$ und es wird

$$H = c \cdot \frac{\varrho^2}{\varphi^2} \cdot \frac{1}{4},$$

so daß also die Helligkeit gleich dem vierten Teil von derjenigen bei sehr entferntem Objekt ist.

Der Wert B in Gleichung (5) kann jedoch infolge der Blenden stellung verhältnismäßig bedeutende Werte annehmen, wodurch die Helligkeit stark beeinträchtigt wird, wie wir an einigen Beispielen zeigen wollen.

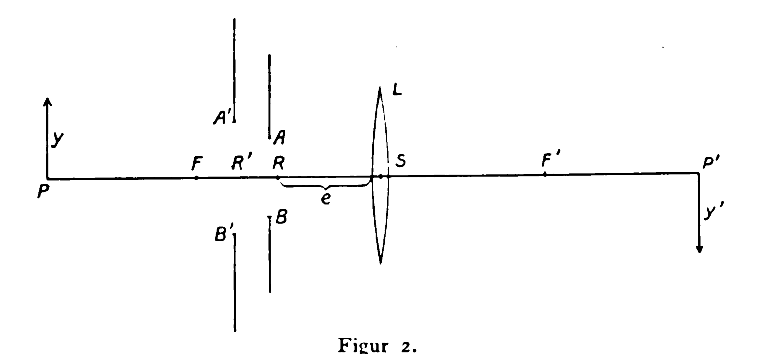
§ 2. Die Helligkeit in ihrer Abhängigkeit von der Blendenstellung.

Sei z. B. in Figur 2 L eine Landschaftslinse, die wir als dünne Linse ansprechen wollen, mit Vorderblende dargestellt.

Es seien wieder F und F' vorderer und hinterer Brennpunkt. Die Vorderblende stehe bei R innerhalb der Brennweite der Linse und habe die Öffnung $AB = 2\varrho$. Das von der Linse entworfene virtuelle Bild $A'B' = 2\varrho'$. Diese Blende stellt die Austrittspupille bei R' dar. Der Quotient

$$\frac{\varrho}{\varrho'} = \frac{1}{B} \tag{7}$$

ist im vorliegenden Falle kleiner als die Einheit, und man erkennt, daß in Gleichung (5) für gegebene Werte von ϱ, φ und β der Nenner kleiner wird, als wenn wir der Größe B den Wert Eins gegeben haben. Stellen wir uns jetzt vor, daß unsere Linse L scharf ein-



Figur 2.

gestellt sei auf ein nahes Objekt y bei P (Figur 2) und daß auf der Mattscheibe bei P' das Bild y' erscheint und tun wir nichts weiter, als führen die Blende von R aus nach y zu, wobei wir den Blendendurchmesser konstant gleich 2ϱ lassen, so ändert sich in Gleichung (5) lediglich die Größe B und entsprechend die Helligkeit H.

Setzt man die Entfernung der Blende vom Linsenscheitel S

$$RS = e,$$

so findet man nach den Regeln über dünne Linsen, wenn φ die Brennweite der Linse L ist

$$\frac{1}{B} = 1 - \frac{e}{\varphi}. \tag{8}$$

Bezeichnen wir noch für einen Augenblick die Helligkeit, welche unsere Linse mit demselben Radius ϱ der Blende für sehr entfernte Objekte haben würde, mit H_0, so liefert Gleichung (5).

$$H = H_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + \beta\left(1 - \frac{e}{\varphi}\right)} \right)^2.$$

Als Beispiel wählen wir die Abbildung auf gleiche Größe und setzen also $\beta = 1$, wodurch die letzte Gleichung wird:

$$H = H_0 \cdot \left(\frac{1}{2 - \frac{e}{\varphi}} \right)^2. \quad (9)$$

Für $e = o$, d. h. wenn die Blende sich unmittelbar an der Linse L befindet, kämen wir wieder zu dem schon oben erwähnten Wert $\frac{H_0}{4}$ zurück. Für φ wählen wir beispielsweise den Wert

$$\varphi = 20 \text{ cm}$$

und lassen nun, dem e immer größere Werte gebend, die Blende nach y hin wandern; dann ergibt sich eine beständige Zunahme der Helligkeit, welche den Wert H_0 erreicht, wenn die Blende im Brennpunkt F angelangt ist, und sich (theoretisch wenigstens) bis ins Unendliche steigert, wenn die Blende sich am Ort des Objektes befindet. In der nachfolgenden Tabelle sind für eine Anzahl von Werten e die zugehörigen Werte $\frac{1}{B}$ und die zugehörigen Helligkeiten angegeben für $\beta = 1$ und $\varphi = 20$ cm, wobei der Wert H_0 als Einheit angenommen wird.

Tabelle A.

Abbildung auf gleiche Größe.

$\varphi = 20$ cm. Öffnungsverhältnis $^1/_{10}$.

q in cm	e in cm	$\frac{1}{B}$	H für $H_0 = 1$	Dioptrische Tiefe in Dioptrien	Tiefenstrecke in mm
40	0	1	0,25	0,025	4
39	1	0,95	0,263	0,0255	3,9
37	2	0,9	0,277	0,0264	3,7
30	10	0,5	0,444	0,033	3
25	15	0,25	0,64	0.040	2,5
20	20	0	1	0,05	2
10	30	−0,5	4	0,1	1
5	35	−0,75	16	0,2	0,5
0	40	−1	∞		0

Aus der Vertikalreihe für e und H der Tabelle erkennt man, wie die Helligkeit durch die Blendenstellung beeinflußt wird. Bemerkt sei noch einmal ausdrücklich, daß selbstverständlich in jeder der hier in Frage kommenden Stellungen der Vorderblende die letztere



auch wirklich die Aperturblende sein muß, d. h. daß diese Blende vom Achsenobjektpunkt P aus unter kleinerem Gesichtswinkel erscheinen muß als der Rand der Linse L. Dieses setzt unter Umständen eine ziemlich beträchtliche Öffnung von L voraus, für den Fall nämlich, daß P der Blende relativ nahe liegt. Rückt die Blende ganz nahe an P heran, so muß, damit die Blende immer noch die Rolle der Aperturblende spielt, die Linsenöffnung ganz außerordentlich große Werte annehmen. Hierdurch erhält man eine anschauliche Vorstellung davon, weshalb die Helligkeit außerordentlich stark wächst, wenn sich die Blende dem Objekt stark nähert. Die letzteren Betrachtungen gelten natürlich nicht nur für eine dünne Linse, sondern überhaupt für jedes photographische Objektiv. Von besonderem Interesse ist noch der Fall, daß die Blende im vorderen Brennpunkt des Linse L steht. In diesem Falle ist nämlich laut Tabelle die Helligkeit bei Abbildung auf gleiche Größe gleich der Helligkeit für ferne Objekte. Es ist dies ein Spezialfall eines allgemeinen Satzes, der lautet:

Fällt bei einem photographischen Objektiv die Eintrittspupille in die vordere Fokalebene, so ist die Helligkeit des photographischen Bildes konstant für jede beliebige Objektentfernung.

Im letzteren Falle wird nämlich ϱ' unendlich groß und $\frac{1}{B} = \frac{\varrho}{\varrho'}$ sinkt zu Null herab, so daß in Gleichung (5) der Ausdruck $\frac{\beta}{B}$ herausfällt. Der Strahlengang der Hauptstrahlen wird in diesem Falle, wie man sich auszudrücken pflegt, telezentrisch für den Bildraum. Alle den Mittelpunkt der E. P. durchdringenden Hauptstrahlen laufen nach der Brechung durch das Objektiv, und zwar für jede Objektentfernung der optischen Achse parallel.

§ 3. Die Helligkeit des Teleobjektivs.

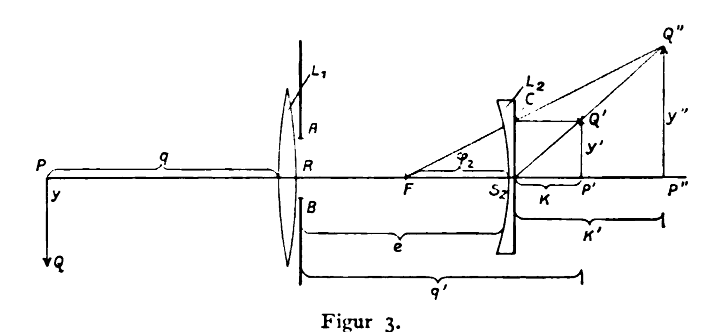
Als zweites Beispiel für den bedeutsamen Einfluß der Blendenstellung und damit der Größe B auf die Helligkeit bei nahen Objekten wählen wir das Teleobjektiv.

Die Gleichung (5) schreiben wir in der Form

$$H = H_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{\beta}{B}} \right)^2, \tag{10}$$

indem wir annehmen, daß der Radius ϱ, Brennweite φ und demnach auch Öffnungsverhältnis M bei unseren Beispielen wieder unverändert bleiben sollen. Der Teleobjektiv besteht bekanntlich aus einem gewöhnlichen Objektiv, hinter das in einer bestimmten Entfernung eine Negativlinse (Zerstreuungslinse) so aufgestellt ist, daß die letztere von dem Objektivbild ein vergrößertes reelles Bild entwirft.

In Figur 3 sei L_1 das gewöhnliche Objektiv, L_2 die Negativlinse. Die Blende AB stehe, wie dies häufig der Fall ist, unmittelbar am vorderen Teile des Systems. Da infolge dieser Stellung das System L_1 kaum merklich bei der Abbildung von AB nach dem Objektraum zu auf Lage und Größe des Bildes



Figur 3.

einwirkt, so können wir in erster Annäherung AB auch als E. P. des Systems auffassen. Um die A. P. zu finden, muß man AB durch die Negativlinse hier abbilden. Man erhält immer der Natur der Negativlinse entsprechend ein virtuelles verkleinertes Bild, so daß also $\varrho' < \varrho$ und demnach

$$\frac{1}{B} = \frac{\varrho}{\varrho'}$$

immer größer als die Einheit ist.

In dem Ausdruck für H [Gleichung (10)] wird also, wenn β von Null verschieden ist, d. h. beim Abbilden naher Objekte, der Nenner immer kleiner, als wenn B, wie es z. B. bei symmetrischen Objektiven der Fall ist, gleich der Einheit ist.

Teleobjektive liefern für nahe Objekte also immer eine lichtschwächere Abbildung als symmetrische Objektive von demselben Öffnungsverhältnis und bei derselben Vergrößerungszahl β.

Zur Aufstellung der mathematischen Beziehungen zwischen Objektentfernung und Bildgröße usw. betrachten wir die Figur 3. Der einfacheren Darstellung wegen nehmen wir L_1 und L_2 als dünne Linsen an mit den Scheiteln R und S_2, wo, wie oben schon bemerkt, R zugleich Mittelpunkt der E. P. sei. Das Objekt $y = PQ$ würde, wenn L_2 nicht vorhanden wäre, vermittels der Brechung durch L_1 das Bild $y' = P'Q'$ entwerfen. Nach den bekannten Regeln über die Konstruktion der Bilder dünner Linsen ist dann das Bild $y'' = P''Q''$ konstruiert, welches von y' vermittels der Negativlinse L_2 erzeugt wird, indem man einerseits von Q' eine Parallele $Q'C$ zieht und eine Gerade durch C und den Brennpunkt F der Linse L_2 und andererseits eine Gerade durch Q' und S_2 legt. Diese beiden Geraden schneiden sich bekanntlich in dem neuen Bildpunkt Q''. Wir setzen noch

$$PR = q \qquad P'R = q' \qquad P'S_2 = k \qquad P''S_2 = k'$$
$$RS_2 = d.$$

Die Brennweiten der beiden Linsen L_1 und L_2 seien φ_1 und φ_2, so daß also $FS_2 = \varphi_2$ ist.

Dann kann man aus der Figur 3 ablesen:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} - \frac{1}{\varphi_2} \tag{11}$$

$$q' = e + k \tag{12}$$

$$\frac{1}{q} + \frac{1}{q'} = \frac{1}{\varphi_1} \tag{13}$$

$$\frac{y'}{y} = \frac{q'}{q}$$

$$\frac{y''}{y'} = \frac{k'}{k}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt noch

$$\beta = \frac{y''}{y} = \frac{q'}{q} \cdot \frac{k'}{k}. \tag{14}$$

Sind die Brennweiten φ_1 und φ_2 sowie die Entfermung e gegeben, so kann man für ein bekanntes q aus den Gleichungen (11) bis (13) nacheinander die Größen q', k und k' und alsdann aus Gleichung (14) auch β berechnen.

Nach der bekannten Formel für die Brennweite einer Kombination zweier Linsen im Abstande d erhält man, wenn man das negative Vorzeichen von φ_2 berücksichtigt, für die Brennweite φ das Teleobjektiv

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{\varphi_1} - \frac{1}{\varphi_2} + \frac{d}{\varphi_1 \cdot \varphi_2}. \tag{15}$$

Um schließlich noch die uns jetzt besonders interessierende Größe B zu ermitteln, haben wir nur das durch die Linse L_2 entworfene Bild der Blende $AB = 2\varrho$ zu ermitteln. Das letztere hat die Größe $2\varrho'$ und stellt die A. P. des Systems dar.

Man findet sofort unter Anwendung der bekannten Formeln für die Abbildung durch dünne Linsen:

$$\frac{1}{B} = \frac{\varrho}{\varrho'} = 1 + \frac{d}{\varphi_2}. \tag{16}$$

Wollte man die Helligkeit eines Teleobjektivs in Abhängigkeit von der Größe q (Objektentfernung) darstellen, so hätte man, wie schon angedeutet, gemäß Gleichung (14) die Größe β durch q auszudrücken und diesen Wert zugleich mit dem Wert $\frac{1}{B}$ aus Gleichung (16) in Gleichung (10) einzusetzen.

Als Beispiel wählen wir ein Teleobjektiv mit den Konstanten

$$\varphi_1 = 20$$
$$\varphi_2 = 5$$
$$d = 16$$

und ermitteln für verschiedene Werte von q die Größen q' k und k' sowie die zugehörigen Helligkeitswerte, indem wir für $\frac{1}{B}$ in Gleichung (10) den Wert

$$\frac{1}{B} = 1 + \frac{16}{5} = 4{,}2$$

setzen. Die folgende Tabelle liefert eine Übersicht über die betreffenden Größen für $q = \infty$, 8 m und 5 m.

Die Brennweite des Teleobjektiv ergibt sich aus Gleichung (15) zu $\varphi = 100$ cm.



Tabelle B.

Teleobjektiv: $\varphi = 100$ cm. Alle Maße in Zentimetern.

q in cm	q'	k	k'	β	H
∞	20	4	20	0	1
800	20,51	4,51	46,04	0,26	0,228
500	20,83	4,83	144,70	1,25	0,025

Die erste Vertikalreihe stellt drei verschiedene Objektabstände q in Zentimeter dar, die zweite, dritte und vierte Reihe zeigt die zugehörigen Werte von q', k und k', die fünfte die Vergrößerungsverhältnisse β und die letzte die Helligkeiten, bezogen auf diejenige Helligkeit als Einheit, welche für Einstellung auf Unendlich gilt.

Als weiteres Beispiel denken wir uns eine Positivlinse L_1 mit der Brennweite $\varphi_1 = 20$ cm und stellen in deren bildseitige Brennebene eine Negativlinse von 5 cm Brennweite auf. Für ferne Objekte ist diese Kombination kein Teleobjektiv, denn die Negativlinse nimmt den Platz der Mattscheibe ein und wirkt dioptrisch nicht. Für nahe Objekte dagegen wirkt die Kombination wie ein Teleobjektiv. Setzen wir $q = 120$ cm, so liefern die Formeln 11 bis 14: $q' = 24$, $k = 4$, $k' = 20$ und $\beta = 1$. Es findet also Abbildung auf gleiche Größe statt. Für $\frac{1}{B}$ ergibt sich aus Gleichung (16) der Wert

$$\frac{1}{B} = 5$$

und demnach liefert Gleichung (10):

$$H = H_0 \left(\frac{1}{1+5}\right)^2 = \frac{H_0}{36}.$$

Die Brennweite der Kombination beträgt natürlich 20 cm.

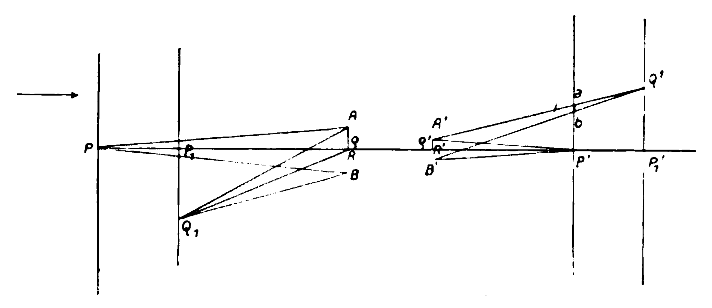
Hätte man dasselbe Objekt mit einem symmetrischen Objektiv von derselben Öffnung und derselben Brennweite ebenfalls auf gleiche Größe abgebildet, so hätte man in Gleichung (10) $\beta = 1$ und $B = 1$ zu setzen und erhielte die viel größere Helligkeit $H = \frac{H_0}{4}$. Das Teleobjektiv liefert also nur den neunten Teil der Helligkeit wie ein gewöhnliches Objektiv. Allerdings befindet sich beim Teleobjektiv das Objekt in größerer Entfernung, nämlich 120 cm vom Mittelpunkt der E. P. entfernt, während es bei einem gewöhnlichen Ob-

jektiv, falls sich die E. P. nahe am Objektiv befindet, nur etwa 40 cm entfernt ist.

Der Umstand, daß ich in dem Buche „Die Grundgesetze der naturgetreuen photographischen Abbildung“, Halle 1910, auf S. 35 und 36 für einige Teleobjektive das Öffnungsverhältnis und die weiteren Konstanten für den Fall der naturgetreuen Abbildung berechnet habe, hat zu der irrtümlichen Annahme Veranlassung gegeben, als hätte ich dem Teleobjektiv für nahe Gegenstände größere Helligkeit zugeschrieben als einem gewöhnlichen Objektiv. Mit Bezug auf die soeben angeführten Beispiele dürfte dieser Punkt als erledigt gelten.

§ 4. Die Tiefe bei der photographischen Aufnahme. Dioptrische Tiefe und Tiefenstrecke.

In Figur 4 sind wieder AB und $A'B'$ die E. P. und die A. P. des Systems mit den Mittelpunkten R und R' und den Radien ϱ



Figur 4. Mattscheibe.

und ϱ'. Die Mattscheibe schneidet die optische Achse in P'. Die Mattscheibe ist so eingestellt, daß der Punkt P', das Bild des Objektpunktes P auf ihr scharf ist. Fassen wir jetzt eine durch den Achsenpunkt P_1 gehende Ebene ins Auge, die dem Objektiv näher liegt, so wird diese in der zu ihr konjugierten durch P_1' gehenden Ebene scharf abgebildet. In der Ebene der Mattscheibe findet jedoch nur eine unscharfe Abbildung statt. Ein Punkt Q_1 der durch P_1 gehenden Objektebene erzeugt z. B. einen Zerstreuungskreis auf der Mattscheibe, dessen Radius wir mit z bezeichnen wollen. Setzen wir wieder

$$PR = q$$
$$P_1 R = q_1$$

so findet man leicht folgenden Zusammenhang zwischen z, q, q_1 und der Brennwerte φ des Objektivs.

$$\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q} = \frac{z}{\varrho} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q \cdot B}\right) \quad (17)$$ [3]

wo B wie früher den Quotienten $\frac{\varrho'}{\varrho}$ darstellt.

Man kann bemerken, daß, wenn P_1 weiter von R entfernt ist als P, der Punkt P_1' vor der Mattscheibe liegt. In Gleichung (17) trägt man dem dadurch Rechnung, daß man dem z einen negativen Wert gibt.

Um den Begriff der Tiefe in rationeller Weise zu definieren, erinnern wir an die in der Ophthalmologie übliche Definition der Akkommodation.

Hat ein Auge den Nahpunktsabstand q_1 und den Fernpunktsabstand q, so ist die Akkommodation gemessen durch den Ausdruck

$$\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q},$$

welches, wenn man q und q_1 in Metern ausdrückt, nichts anderes darstellt als die Differenz der beiden Refraktionen, die das Auge hat, wenn es auf P_1 und auf P scharf eingestellt ist. Die so definierte Akkommodationsgröße stellt sich also als eine Refraktion dar und wird in Dioptrien gemessen. Bekanntlich verfügen jugendliche Personen über eine Akkommodation von ca. 10 Dioptrien, während mit zunehmendem Alter diese Fähigkeit abnimmt. Bemerkt sei noch, daß es für unsere Zwecke belanglos ist, ob man die Größen q und q_1 von dem vorderen Hauptpunkt des Auges, wie es gewöhnlich geschieht, oder von der einige nur davon entfernten E. P. des Auges aus rechnet.

Denken wir uns nun in Figur 4 ein Auge so plaziert, daß der Mittelpunkt seiner E. P. mit dem Punkt R zusammenfällt, so wird dasselbe eine Akkommodationsanstrengung machen müssen, um nacheinander die Punkte P und P_1 scharf zu sehen. Diese Leistung, welche durch den Ausdruck $\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q}$ gegeben ist, stellt das dioptrische Maß für die bestehende Unschärfe dar.

Sinkt der Radius z des auftretenden Zerstreuungskreises unter eine bestimmte Größe z_0, die von physiologischen Vorgängen im Auge abhängt, so wird die Unschärfe bekanntlich vom Auge

nicht mehr als solche empfunden. Dieser Bereich der Unschärfe heißt die auf dem Mittelpunkt der E. P. bezogene dioptrische Tiefe. Je nachdem z_0 positiv oder negativ ist, unterscheidet man eine Tiefe nach vorn und Tiefe nach hinten, die wir mit T_v und T_h bezeichnen wollen.

Die dioptrische Tiefe nach vorn würde also einer Akkommodationsleistung entsprechen, um nacheinander die Punkte P_1 und P scharf einzustellen, da in diesem Falle der Punkt P_1 weiter vom Objektiv entfernt ist.

Die Tiefe nach vorn T_v ist direkt durch den Ausdruck (17) gegeben.

Man hat

$$T_v = \frac{1}{q_1} - \frac{1}{q} = \frac{z_0}{\varrho}\left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q B}\right). \tag{18}$$

Die Tiefe T_h nach hinten ist ihrem absoluten Betrage nach gleich der nach vorn. Nimmt man q als gegeben an, so ist im letzteren Falle $q_1 > q$ und man hat

$$T_h = \frac{1}{q} - \frac{1}{q_1}. \tag{19}$$

Die ganze Tiefe T kann man definieren:

$$T = 2\,T_v.$$

Auf der Achse wird eine Strecke gebildet, deren Punkte sämtlich noch scharf zur Abbildung auf der Mattscheibe gelangen und die wir die Tiefenstrecke S nennen wollen; sie entspricht dem, was man in der Ophthalmologie Akkommodationsbreite nennt. Die Tiefenstrecke wird durch den Punkt, auf den die Mattscheibe absolut scharf eingestellt ist, in zwei Teile geteilt, von denen der nach dem Objektiv zu gelegene kleiner ist wie die andere. Die Endpunkte der Tiefenstrecke haben von der E. P. Entfernungen q_1, die sich unmittelbar aus dem Gleichungen (18) und (19) entnehmen lassen. Man erhält für die Tiefe nach vorn

$$(q_1)_v = \frac{1}{\frac{1}{q} + T_v}, \tag{20}$$

für die Tiefe nach hinten

$$(q_1)_h = \frac{1}{\frac{1}{q} - T_v}. \tag{21}$$

Mit Hilfe dieser beiden Werte von q_1 erhält man für die Tiefenstrecke S selbst den Ausdruck

$$S = \frac{2\, T_v \cdot q^2}{1 - (T_v \cdot q)^2}. \qquad (22)$$

Nur um die Verwendung der gegebenen Formeln zu zeigen, wählen wir als Beispiel: $f = 20$ cm, $B = 1$ (symmetrisches Objektiv), $\varrho = 1$ cm (also Öffnungsverhältnis 1:10), Objektentfernung $q = 20{,}2$ m; den Durchmesser des größten zulässigen Zerstreuungskreises setzen, wie es öfter geschieht, gleich $^1/_{10}$ mm, setzen also

$$z_0 = 0{,}005 \text{ cm},$$

so daß $\frac{z_0}{\varrho} = 0{,}005$ ist.

Aus Gleichung (18) folgt dann, wenn man f und q in Metern ausdrückt:

$$T_v = \frac{1}{40{,}4} \text{ Dioptrien.} \qquad (23)$$

Die ganze Tiefe $T = 2\, T_v$ beträgt also etwa nur $^1/_{20}$ Dioptrie, eine verhältnismäßig sehr kleine Größe im Verhältnis zur Akkommodation von etwa 7 Dioptrien eines normalen Auges, nämlich etwa nur der hundertvierzigste Teil des letzteren.

Aus Gleichung (20) und (21) ergibt sich ferner:

$$(q')_v = 13{,}466$$
$$(q')_h = 40{,}40$$

Für die Tiefenstrecke S ergibt sich durch Subtraktion der letzteren Werte oder direkt aus Gleichung (22)

$$S = 26{,}934 \text{ Meter.}$$

(Fortsetzung folgt in Heft 9.)

Über den langwelligen Teil des Kupferfunken- und Kupferbogenspektrums.

Von

Matthias Aretz.

I. Kapitel.

Das Funkenspektrum des Kupfers.

1. Frühere Untersuchungen.

Das Funkenspektrum des Kupfers ist, wenigstens im sichtbaren und stark brechbaren Teile, schon häufig untersucht worden. Der erste, der dieses Spektrum beobachtete, war Masson (1851). Er ließ den Funken einer Elektrisiermaschine, den er noch durch einen Kondensator verstärkte, zwischen Cu-Elektroden überspringen. Mittels eines Goniometers sieht er ca. 30 Linien, die er in einer für seine Zeit vortrefflichen Zeichnung wiedergibt.

Ångström (1852) erzeugte den durch einen Kondensator verstärkten Funken mit einem Induktionsapparat und beobachtete mittels eines Prismas und Fernrohres, aber ohne Kollimator. Seine Spektralversuche lieferten ihm das für spätere Untersuchungen der Funkenspektra sehr wichtige Resultat, daß ein auf diese Weise erzeugtes Spektrum aus zwei Arten von Linien besteht: 1. solchen, die bei allen Metallen identisch sind und von der Luft resp. dem Gase, in dem der Funke erzeugt wird, herrühren, und 2. solchen, die jedem Metalle eigen sind. Er gibt eine Zeichnung des von ihm erhaltenen Cu-Funkenspektrums.

Ungefähr gleichzeitig mit Ångström veröffentlichte auch Alter (1854) seine Spektralbeobachtungen. Er gibt ebenfalls eine Zeichnung des Cu-Funkenspektrums.

Die ersten Messungen im sichtbaren Teile gibt Kirchhoff (1861). Simmler (1863) sieht im Funken mit primitiven Mitteln 12 Linien. Im Jahre 1866 erschien dann die für lange Zeit maßgebende Messung des Funkenspektrums durch Thalén. Da dieser Spektroskopiker als Grundlage den von Ångström veröffentlichten Sonnenatlas benutzte, so konnte er die Wellenlängen der gefundenen

Linien — er mißt deren 15 — in Angström-Einheiten angeben. Auch gibt er als erster Intensitätsschätzungen der einzelnen Linien.

Da sich genannte Forscher der photographischen Beobachtungsmethode noch nicht bedienen konnten, so waren die erhaltenen Resultate ihrer Untersuchungen unvollständig und ungenau. Auch konnten sie aus diesem Grunde nur den sichtbaren Teil des Spektrums in den Bereich ihrer Beobachtungen ziehen. Erst die Photographie ermöglichte ein eingehendes Studium der Spektra.

So untersuchten den kurzwelligen Teil des Cu-Funkenspektrums von $\lambda = 3599$ bis $\lambda = 2104$ Hartley und Adeney (1884). Sie erzeugen ihr Spektrum mit einem kleinen Gitter von Rutherfurd. Da sie die photographisch erhaltenen Platten mittels eines Maßstabes ausmessen, so sind die von ihnen angegebenen Werte für die Wellenlängen noch sehr ungenau.

Viel genauere Bestimmungen der Wellenlängen lieferten Trowbridge und Sabine (1888), indem sie ein Konkavgitter von 21 Fuß 6 Zoll Krümmungsradius benutzten. Leider zogen die Forscher nur einen sehr kleinen Teil des äußersten Ultraviolett in den Bereich ihrer Untersuchung, nämlich von $\lambda = 2369{,}9$ bis $\lambda = 1944{,}1$. Auch Liveing und Dewar messen eine Anzahl Funkenlinien im Ultraviolett.

Eine sehr exakte und erschöpfende Darstellung des ganzen Cu-Funkenspektrums geben Eder und Valenta (1896). Bei ihren Untersuchungen verwenden sie sehr starke Flaschenfunken, indem sie ein großes Ruhmkorffsches Induktorium mit kräftigen Kondensatoren in Verbindung bringen und mit einem Gleichstrome von 8 Ampère und 110 Volt speisen. Bei einer zweiten Versuchsreihe benutzen sie einen Wechselstrom von 25 Ampère und 110 Volt, der mittels einer Woodschen Induktionsrolle für Wechselströme auf hohe Spannung transformiert und durch Einschaltung von großen Plattenkondensatoren verstärkt wurde. Um die in sehr störender Weise auftretenden Luftlinien zu beseitigen, lassen sie bei der ersten Versuchsreihe den Funken in einer Wasserstoffatmosphäre überschlagen. Sie erzeugen ihr Spektrum mit einem Rowlandschen Konkavgitter von $^3/_4$ m Brennweite, im äußersten Ultraviolett mit einem Quarzspektrographen. Zu ihren Messungen der Platten bedienen sie sich des Mikroskopes. Später veröffentlichen sie (1899) eine prachtvolle Photographie des Cu-Funkenspektrums. Gleichsam als eine Ergänzung vorliegender Untersuchung kann man eine Arbeit der beiden Autoren ansehen, die im Jahre 1909 erschien. In dieser untersuchen

sie neben anderen Funkenspektra auch das des Kupfers und zwar für den langwelligen Teil. Jedoch benutzen sie hier nicht als Lichtquelle Cu-Elektroden selbst, sondern Kohleelektroden, die mit geschmolzenem Kupferchlorid imprägniert sind. Sie beobachten zwei schwache Kupferlinien bei $\lambda = 6080{,}89$ und $\lambda = 6141{,}68$.

Sehr exakte Bestimmungen der Wellenlängen für den ultravioletten Teil liefern auch Exner und Haschek. Mittels einer Wechselstrommaschine und starken Kondensatoren erhalten sie einen so lichtstarken Funken, daß sie ihr Spektrum mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 15 engl. Fuß (ca. $4^1/_2$ m) Krümmungsradius erzeugen konnten.

Zu erwähnen ist noch eine mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius erhaltene, vortreffliche Photographie des Cu-Funkenspektrums, die Hagenbach und Konen (1905) veröffentlichen, und an der mittels eines beigefügten Maßstabes die Wellenlängen der Kupferlinien bis zu den D-Linien aufwärts abzulesen sind.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich auf die schätzenswerte Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser zunächst mit einer Untersuchung des langwelligen Teiles des Cu-Funkenspektrums von $\lambda = 470\ \mu\mu$ an aufwärts.

2. Eigene Untersuchungen.

Zu den Untersuchungen wurde das große Rowlandsche Konkavgitter des Bonner physikalischen Institutes benutzt, das einen Krümmungsradius von 6,6 m und 16000 Linien pro inch hat. Die Dispersion ist derart, daß auf 1 mm ca. 2,4 Å.E. kommen. Justiert wurde das Gitter in der üblichen Weise mit dem Eisenbogen. Zur Erzeugung des Funkens diente ein Wechselstrom von 14—18 Ampère und 110 Volt, der durch einen großen Ruhmkorffschen Induktionsapparat in einen hochgespannten Strom von vielleicht 150000 Volt verwandelt wurde. In den sekundären Stromkreis schaltete ich eine Batterie von 6 Leydener Flaschen als Kondensator ein.

Als Lichtquelle dienten zwei Kupferelektroden von 8—10 mm Durchmesser. Dieselben waren keilförmig zugespitzt, so daß zwei parallele Schneiden auf den Spalt gerichtet waren. Es war somit ein seitliches Tanzen des Funkens verhindert. Die Entfernung der Elektroden voneinander betrug 5—7 mm. Das Bild des so erhaltenen lichtstarken Funkens wurde durch eine Glaslinse auf den

Spalt konzentriert. Als Platten dienten mir zu den Aufnahmen ausschließlich rotempfindliche Platten der Firma Wratten & Wainwright.

Da bei der Aufnahme von $\lambda = 600\ \mu\mu$ an aufwärts sich auf den roten Teil des Spektrums erster Ordnung der violette Teil des Spektrums zweiter Ordnung lagert, so mußte ich dafür sorgen, daß die Strahlen zweiter Ordnung absorbiert wurden. Zu dem Zwecke setzte ich vor den Spalt ein Lichtfilter. Dasselbe bestand aus einem parallelwandigen Glasgefäße von ca. 1 mm innerer Weite, das mit einer passend konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat gefüllt wurde. Diese Lösung absorbiert nämlich vom Ultraviolett an alle Strahlen bis zur Wellenlänge 510 $\mu\mu$.

Als Vergleichsspektrum diente stets das Eisenbogenspektrum erster Ordnung. Bei dieser Aufnahme wurde mittels eines Schiebers die Platte in der Kassette halb abgeblendet, so daß sich die Eisenlinien zur Hälfte über die Kupferlinien legten.

Die Belichtungszeit für das Cu-Funkenspektrum schwankte zwischen 15 und 20 Stunden, die für das Eisenbogenspektrum zwischen 1 und 2 Stunden. Entwickelt wurde wegen der rotempfindlichen Platten in vollkommener Dunkelheit mit Agfa-Rodinal-Entwickler, der mit 20 Teilen Wasser verdünnt in 5 Minuten vollkommen ausentwickelte Platten lieferte. Das Fixieren geschah in der üblichen Weise mit unterschwefeligsaurem Natrium.

Die Ausmessung der Platten wurde auf der Kayserschen Teilmaschine des Bonner physikalischen Institutes vorgenommen und zwar bei zehnfacher Vergrößerung. Die Schraube dieser Teilmaschine hat eine Ganghöhe von 0,33 mm und sie gestattet die Hundertstel einer Umdrehung genau, die Tausendstel, also 0,00033 mm, durch Schätzung abzulesen. Als Normalen dienten die von Fabry und Buisson bestimmten und von Eversheim geprüften Eisenlinien. Bei den von genannten Forschern gemeinsam gemessenen Eisenlinien diente der Mittelwert aus beiden Angaben als Wellenlänge für die Normale, sonst die von jedem von beiden besonders bestimmten Werte.

Jede Platte wurde viermal gemessen, wobei jede Messung das Mittel aus vier Ablesungen ist, die bei je zweimaligem Hin- und Rückgange der Schraube gemacht wurden. Aus den vier Messungen wurde dann das Mittel genommen. Gleichzeitig wurde bei jeder Messung mit dem Druckapparat der Teilmaschine Bemerkungen über die Intensität und den Charakter der Linie gemacht.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse über das Cu-Funkenspektrum zusammengestellt. Die vier ersten Kolumnen enthalten die von Thalén, Eder und Valenta, Kayser (Bogen) und Hemsalech veröffentlichten Messungen. Außer Thalén, der seine Zahlen auf ein älteres Normalspektrum bezog, haben die anderen Autoren Rowlands Normalspektrum als Vergleichsspektrum genommen. Die fünfte Spalte enthält die von mir gefundenen Wellenlängen, während die beiden letzten Kolumnen die Intensitäten angeben, sowie Bemerkungen über den Charakter der Linien.

Die Intensitätsskala in vorliegender und auch in den späteren Tabellen steigt von 0—6. Dabei bezeichnet 0 die schwächste, unter

Tabelle 1.
Funkenspektrum des Kupfers.

Thalén	Eder und Valenta	Kayser (Bogen)	Hemsalech	Aretz	I	Bemerkungen
				4702,921	3	unscharf
4703,1	4704,76	4704,77	4704,9	4704,633	4	scharf
	4758,61		4758,6	4758,578	2	verschwommen
				4764,779	2	unscharf
	4767,74	4767,69	4767,0	4767,473	0	„
			4781,6	4781,180	1	scharf
		4794,23		4793,800	3	sehr unscharf
				4796,862	1	ziemlich scharf
			4832,7	4832,307	1	„ „
	4856,48			4856,847	0	sehr unscharf
	4867,33	4866,38		4866,695	1	sehr verschwommen
				4871,489	1	unscharf
	4889,89			4889,615	1	ziemlich scharf
				4890,705	1	„ „
4911,6	4910,77		4910,9	4910,325	2–3	verschwommen
4932,6	4932,86		4932,6	4932,659	3	verbreitert
4955,6	4954,83			4954,830	2	verschwommen
5011,5				5011,721	0	ziemlich scharf
	5016,99		5016,7	5016,609	2	verschwommen
				5022,770	0–1	ziemlich scharf
	5052,02			5052,485	1	verschwommen
				5073,427	1	ziemlich scharf
	5076,49	5076,42		5076,280	1	unscharf
5105,0	5105,75	5105,75	5106,1	5105,578	4	scharf
	5112,18			5111,942	0	ziemlich scharf
	5144,40	5144,35		5144,098	1	„ „
5152,8	5153,40	5153,33	5153,4	5153,266	4	scharf; nicht umgekehrt
				5175,366	1	unscharf
5217,3	5218,45	5218,45	5218,4	5218,203	6	„ nicht umgekehrt
	5220,25	5220,25	5220,3	5220,083	4	scharf
	5292,75	5292,75		5292,550	2	„
				5531,342	1	unsicher
	5675,85			5675,978	2	verbreitert
5700,5	5700,39	5700,39	5700,6	5700,248	4	scharf
	5782,30	5782,30	5782,2	5782,131	6	„

dem Mikroskop der Teilmaschine kaum sichtbare Linie, 6 dagegen die stärkste Linie.

Wie man aus der Tabelle 1 ersieht, sind von mir 9 Cu-Funkenlinien neu gefunden worden, während eine bisher nur im Bogen beobachtet worden ist. Ob sie Verunreinigungen zuzuschreiben sind, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Das von mir gefundene Cu-Funkenspektrum ist im Vergleich mit dem von Eder und Valenta für denselben Bezirk erhaltene Spektrum — in der Tabelle habe ich der Übersicht wegen nur diejenigen Linien vermerkt, die den von mir erhaltenen Cu-Linien entsprechen — als ein sehr unvollständiges zu bezeichnen. Dies glaube ich nun nicht auf eine mangelhafte Beobachtung meinerseits zurückführen zu müssen. Vielmehr glaube ich annehmen zu dürfen, daß diese Unvollständigkeit bedingt ist durch die große Dispersion und die Definition des Spektrums. Manche Linie mußte ich bei der Messung unberücksichtigt lassen, da sie mit dem Auge kaum wahrnehmbar war. Um sie in einer in etwa meßbaren Schärfe zu erhalten, wäre eine bedeutend längere Belichtungszeit als die von mir benutzte nötig gewesen. Eine solche hielt ich aber nicht für zweckmäßig, da schon eine sechsstündige Aufnahme mit dem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch unter denselben Bedingungen keine günstigeren Ergebnisse lieferte als die von mir mit dem großen Gitter in 15 bis 20 Stunden erhaltenen.

Eine unvermeidliche Erscheinung beim Erzeugen des elektrischen Funkens in Luft ist das Auftreten von Luftlinien in den Spektren. Besonders zahlreich treten diese Luftlinien beim Cu-Funken auf. In der folgenden Tabelle habe ich die von mir gemessenen Luftlinien zusammengestellt. Dieselben sind durch die früheren Messungen von Schwetz, Kretzer, Neovius, Hemsalech, Eder und Valenta ermittelt worden. Die Angaben, ob die Linien dem Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff zuzuschreiben sind, stammen von Neovius.

Von den in Tabelle 2 angeführten Luftlinien habe ich die Linien $\lambda = 4856{,}847$; $4954{,}830$; $5016{,}609$ und $5675{,}978$ in der Tabelle 1 auch als Kupferlinien angeführt. Diese Linien als irrtümlich dem Kupferfunkenspektrum zugeschriebene Linien zu bezeichnen, glaube ich nicht annehmen zu dürfen, da sie von Eder und Valenta beim Überschlagen des Funkens in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet wurden, wobei das Auftreten der Luftlinien

Tabelle 2.
Luftlinien.

Schwetz	Kretzer	Neovius	Hemsalech	*E*	Aretz	*I*	Bemerkungen
	4705,87	4705,6	4705,4	*O*	4705,426	2	zieml. scharf
		4710,1	4710,1	*O*	4710,307	2	unscharf
		4721,9			4721,919	1	scharf
		4718,5	4718,6	*N*	4718,488	2	unscharf
		4726,8	4727,0	*N*	4726,714	1–2	zieml. scharf
		4736,1	4735,8	*N*	4735,694	2	„ „
		4752,0	4751,4	*O*	4751,062	1	unscharf
		4765,1	4765,5	*N*	4764,779	2	zieml. scharf
4779,74		4780,1		*N*	4779,708	1–2	„ „
4788,61	4787,61	4788,5	4788,3	*N*	4788,203	4	unscharf
		4794,2	4793,8	*N*	4793,800	3	„
	4803,8	4803,6	4803,5	*N*	4803,384	5	zieml. scharf
4805,92		4806,2	4806,5	*N*	4806,055	2	scharf
		4810,8	4810,6	*N*	4810,441	2	zieml. scharf
		4848,0	4848,0	*N*	4847,726	1–2	„ „
		4856,3	4856,6	*O*	4856,847	1	unscharf; cf. Cu
		4861,0	4860,6	*N*	4860,541	1	„
		4879,7	4879,8	*N*	4879,747	3	zieml. scharf
		4896,5	4895,4	*N*	4895,394	3	„ „
		4907,3	4907,0	*O*	4906,846	2	„ „
	4914,50	4915,0		*N*	4914,704	2	unscharf
		4925,2	4924,7	*O*	4924,381	2	zieml. scharf
4934,09		4935,1		*N*	4934,710	2	„ „
		4941,2	4941,2		4941,028	1	scharf
		4942,7	4942,9		4943,043	1–2	„
		4955,2	4955,2	*O*	4954,830	2	verschwom.: cf. Cu
		4987,6	4987,6	*N*	4987,321	3	„
		4991,2			4991,173	1–3	zieml. scharf
	4994,52	4994,9	4994,5	*N*	4994,380	4	scharf
5001,70	5001,52	5002,7	5001,6	*N*	5001,418	5	„
5005,26	5005,30	5005,7	5005,4	*N*	5005,177	4	zieml. scharf
5007,47	5007,26	5007,8	5007,5	*N*	5007,339	4	unscharf
5010,74	5011,18	5011,0	5010,7	*N*	5010,584	1–2	zieml. scharf
		5016,5	5016,5	*N*	5016,609	2	unscharf; cf. Cu
	5026,06	5025,8	5025,9	*N*	5025,754	1	„
5045,27	5045,51	5045,7	5045,3	*N*	5045,130	3	scharf
	5172,94	5172,5	5173,2	*N*	5173,397	1	zieml. scharf
	5179,68	5179,8	5180,3	*N*	5179,596	2	unscharf
	5496,18	5496,6	5495,9	*N*	5496,206	0	zieml. scharf
	5535,72	5535,2	5535,1	*N*	5535,514	1	„ „
	5666,89	5667,0	5666,4	*N*	5666,665	4	„ „
	5676,32	5676,0	5676,3	*N*	5675,978	2	verbreitert, cf. Cu
	5679,81	5679,8	5679,3	*N*	5679,516	5	unscharf
	5686,46	5686,3	5686,3	*N*	5686,264	2	zieml. scharf
5710,93	5711,02	5712,3	5710,6	*N*	5710,777	2	„ „
5747,45	5747,74	5747,5	5747,4	*N*	5747,629	0	„ „
			Eder u. Valenta				
5928,10			5927,97	*N*	5927,951	1–2	scharf
5932,05			5931,81	*N*	5931,955	2	zieml. scharf
			5940,34	*N*	5940,830	0	scharf

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Schwetz	Kretzer	Neovius	Eder u. Valenta	*E*	Aretz	*I*	Bemerkungen
5941,74	5941,86		5941,61	*N*	5941,826	2	unscharf
5952,65			5952,62	*N*	5952,527	4	„
6482,20	6482,28		6482,29	*N*	6482,005	2	zieml. scharf
6563,63	6563,40		6562,96	*H*	6563,032	1	sehr verschwommen
			6610,44	*N*	6610,421	1–2	scharf

verhindert wird. Es wäre vielmehr möglich, daß die schwachen Kupferlinien durch die stärkeren Luftlinien verdeckt werden. Eine bestimmte Angabe darüber zu machen, ob diese Linien dem Kupferfunken- oder dem Luftspektrum angehören, war mir daher nicht möglich. Dasselbe gilt auch von der von mir angeführten Kupferlinie $\lambda = 4793,800$, die bisher von Kayser nur im Bogen beobachtet wurde.

II. Kapitel.

Das Bogenspektrum des Kupfers.

1. Frühere Untersuchungen.

Trotz der zahlreichen Arbeiten, die über das Funkenspektrum des Kupfers vorlagen, wurde das Cu-Bogenspektrum erst spät in den Bereich der Untersuchung gezogen. Kayser und Runge (1892) sind die ersten, die das ganze Cu-Bogenspektrum vom äußersten Ultraviolett $\lambda = 1943$ an aufwärts bis $\lambda = 6000$ — so weit reichte die Empfindlichkeit der von ihnen benutzten Platten — eingehend studierten und Serien in dem Spektrum finden. Crew und Tatnall (1894) untersuchen das Bogenspektrum mit rotierendem Bogen. Eder und Valenta (1899) veröffentlichen eine prachtvolle Photographie dieses Spektrums. Außerdem findet sich im „Atlas der Spektren der Elemente“ von Hagenbach und Konen (1905) eine Photographie, die mit Hilfe des kleinen Gitters des Bonner physikalischen Institutes hergestellt worden ist. Mittels einer beigefügten Wellenlängenskala kann man an ihr bis zu den D-Linien aufwärts die Kupferlinien annähernd bestimmen. Den kurzwelligen Teil des Cu-Bogenspektrums untersuchen dann noch Exner und Haschek (1904).

Über den langwelligen Teil des Cu-Bogenspektrums liegen nur zwei Arbeiten vor. Lord Blythwood und W. A. Scoble veröffentlichen eine Photographie des Bogenspektrums, welche den

Bezirk von $\lambda = 5800$ bis $\lambda = 8500$ umfaßt. Wellenlängen sind an ihr nur schlecht abzulesen. Das ultrarote Cu-Bogenspektrum untersucht Coblentz (1908). Nach seiner Ansicht besitzt Kupfer im Gegensatz zu den meisten Metallen im Ultraroten kein kontinuierliches Spektrum und auch keine Linien.

In dem folgenden Abschnitt soll nun das Cu-Bogenspektrum von $\lambda = 500\ \mu\mu$ bis $\lambda = 700\ \mu\mu$ genauer untersucht werden.

2. Eigene Untersuchung.

Zur Untersuchung des langwelligen Teiles des Cu-Bogenspektrums diente das unter I2 erwähnte, große Rowlandsche Konkavgitter. Als Lichtquelle wurde der elektrische Flammenbogen genommen, der zwischen zwei Kupferelektroden von 10 mm Durchmesser erzeugt wurde. Bei einer Spannung von 90 Volt und einer Stromstärke von 8—10 Ampère brannte der Bogen ziemlich konstant. Zu den Aufnahmen wurden ausschließlich rotempfindliche Platten der englischen Firma Wratten und Wainwright benutzt.

Das Licht des Bogens wurde durch eine Glaslinse auf den Spalt geworfen, vor dem wiederum bei der Aufnahme über $\lambda = 600\ \mu\mu$, zur Abblendung der ultravioletten Strahlen, als Lichtfilter eine passend konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat in dem unter I2 erwähnten Glasgefäße gesetzt wurde. Als Vergleichsspektrum diente das Eisenbogenspektrum erster Ordnung. Die Expositionszeiten für das Kupfer schwankten zwischen 4 und 6 Stunden, für das Eisen zwischen 1 und 2 Stunden.

In der folgenden Tabelle 3 sind die von mir gemessenen Kupferlinien zusammengestellt. Die erste Kolumne gibt die von Kayser in diesem Bezirke beobachteten Linien, die zweite die entsprechenden Linien des Funkenspektrums nach Eder und Valenta. Beide Autoren benutzten, wie schon an früherer Stelle bemerkt, Rowlandsche Normalen. Die dritte Spalte enthält meine eigenen Messungen. Der Übersicht halber habe ich die von mir beobachteten, den Bogenlinien entsprechenden Linien des Funkenspektrums beigefügt. Die beiden letzten Kolumnen geben die Intensität an und Bemerkungen über das Aussehen der einzelnen Linien.

Da über den langwelligen Teil der Spektra noch wenig ausführliche Beobachtungen vorliegen, so war es nicht gut möglich festzustellen, ob sämtliche von mir angeführte Linien auch wirklich

Tabelle 3.
Bogenspektrum.

Kayser	Eder u. Valenta Funke	Aretz Funke	Aretz Bogen	I	Bemerkungen
5034,48	5034,49		5034,325	2	verschwommen
5076,42	5076,49	5076,280	5076,283	2—3	unscharf
5105,75	5105,75	5105,587	5105,582	5	scharf; umgekehrt
		5111,942	5111,940	2	scharf; sehr fein
5144,35	5144,40	5144,098	5144,106	3	unscharf
5153,33	5153,40	5153,266	5153,261	6	sehr unscharf; nicht umgekehrt
5158,53					
5201,10	5201,14		5200,954	2	verschwommen
			5212,889	1	unscharf
5218,45	5218,45	5218,203	5218,204	6	verbreitert nach Violett; nicht umgekehrt
5220,25	5220,25	5220,083	5220,083	4	scharf
5250,82	5250,82		5250,511	0	unscharf
5292,75	5292,75		5292,553	4	scharf
5352,87	5352,85				
5355,20	5355,10				
5360,22	5360,20		5360,099	1—2	ziemlich scharf
5391,89	5391,92		5391,629	1—2	„ „
5408,56	5408,55				
5432,30	5432,26		5432,071	0	unscharf
5536,06			5535,785	0	verbreitert
5555,16	5555,15		5554,977	0	ziemlich scharf
5646,93	5646,13				
			5698,499	0	scharf
5700,39	5700,39	5700,248	5700,247	5	„
			5727,063	1	„
5732,53	5732,50		5732,364	1	„
5782,30	5782,30	5782,131	5782,127	6	verschwommen
			5966,594	2	„
			6032,326	2	„
			6039,798	2	scharf
			6045,085	2	unscharf
			6045,846	2	„
			6048,433	1—2	„
			6052,777	1	ziemlich scharf
			6059,446		Bandenkopf
			6060,860	2	unscharf
			6061,240	2	„
			6062,726	1	verschwommen
			6064,686	1	unscharf
			6090,226	5	scharf
			6119,545	4	„
			6127,729	2	unscharf
			6135,585	2	ziemlich scharf
			6146,834	3	unscharf
			6147,310	4	verschwommen
			6148,190	3	unscharf
			6150,135	1	scharf; sehr fein
			6151,576	2	unscharf
			6157,371	1	ziemlich scharf
			6157,577	2	„ „

Tabelle 3. (Fortsetzung).

Kayser	Eder u. Valenta Funke	Aretz Funke	Aretz Bogen	*I*	Bemerkungen
			6162,820		Bandenkopf
			6199,195	1	scharf
			6213,785	1	unscharf
			6216,379	2	scharf
			6220,943	2	verschwommen
			6223,655	3	unscharf
			6230,734	2	ziemlich scharf; coinc. mit Fe = 6230,734
			6233,793	1—2	unscharf
			6243,125	4	scharf
			6251,316	3	ziemlich scharf
			6253,371	2	unscharf
			6268,295	6	verschwommen
			6274,624	2	ziemlich scharf
			6285,125	2	" "
			6292,863	2	" "
			6294,004	2	" "
			6296,599	2	" "
			6325,450	4	" "
			6358,093	2	verschwommen
			6400,591	1	ziemlich scharf
			6401,427	1—2	unscharf
			6404,050	1—2	"
			6408,847	1	ziemlich scharf
			6415,155	1—2	verschwommen
			6427,564	2	"
			6452,287	0—1	ziemlich scharf
			6456,672	1	unscharf
			6474,176	5	"
			6485,142	5	"
			6504,051	0	scharf
			6506,142	2	unscharf
			6531,437	1	scharf
			6544,427	2—3	uuscharf
			6550,977	3	verschwommen
			6565,555	2—3	unscharf
			6583,542	2	"
			6599,681	5	ziemlich scharf
			6621,623	1—2	unscharf
			6629,730	1	"
			6672,234	5	verschwommen
			6741,418	6	ziemlich scharf
			6781,869	0	unscharf
			6905,037	3	"
			6920,287	1—2	"

Kupferlinien sind. Durch Vergleichen mit den Elementen Ag, Au, Ba, Ca, Co, Cr, Pb, Sb, Li, Na glaube ich folgende Linien als Verunreinigung annehmen zu müssen:

5889,931	Natrium
5895,902	„
6161,950	Calcium
6162,820	„
6164,345	„
6439,469	„
6707,807	Lithium

Die Ca-Linie 6162,820 fällt mit dem in der Tabelle 3 angeführten Bandenkopf zusammen.

Kayser gibt in seiner Arbeit über das Cu-Bogenspektrum eine Reihe von Linien mit Selbstumkehr an, u. a. auch die Linien $\lambda = 5153$, 5218, 5105. Diese Erscheinung der Selbstumkehr konnte ich bei meinen Aufnahmen nur bei einer Linie feststellen, nämlich bei $\lambda = 5105$.

Das von mir photographierte Spektrum zeigte außer dem Linienspektrum noch zwei nach Rot abschattierte Banden, deren Köpfe ich bei $\lambda = 6059{,}446$ und $\lambda = 6162{,}820$ in Tabelle 3 angeführt habe. Sie scheinen einer Bandengruppe anzugehören. Wahrscheinlich sind diese beiden Bandenköpfe identisch mit denen von Lecoq de Boisbaudran gemessenen Banden bei $\lambda = 606\ \mu\mu$ und $\lambda = 616{,}8\ \mu\mu$. Auch Lockyer, der in seinen „Researches on the Spectra of Meteorites“ neben anderen Spektren auch das Kupferspektrum — es wird erzeugt durch Einführung von Kupfer in die Sauerstoff-Leuchtgasflamme — als Vergleichsspektrum benutzt, gibt außer den Linien $\lambda = 5105$, 5700, 5781 noch zwei Kanten bei $\lambda = 6050$ und 6130. Da die Bestimmung der Wellenlängen, wie der Verfasser selbst angibt, nur eine angenäherte ist, so werden diese Kanten mit den von mir gemessenen wohl identisch sein. Eine vollständige Ausmessung der Banden, um einen genaueren Einblick in die Struktur derselben zu erhalten, war nicht möglich.

Ein Vergleich der von mir gefundenen Linien des Bogenspektrums mit denen von Kayser und Runge gefundenen zeigt, daß die Linien $\lambda = 5158$, 5352, 5355, 5408, 5646 von mir nicht beobachtet worden sind. Ihr Fehlen glaube ich ihrem Charakter und ihrer Intensität zuschreiben zu dürfen, da die beiden Forscher sie als sehr schwache und unscharfe Linien bezeichnen. 71 Linien sind von mir neu gefunden worden.

III. Kapitel.

Vergleich des Funken- und Bogenspektrums.

Wie verschieden in ihrem Bau Funken- und Bogenspektrum eines und desselben Elementes sind, läßt ein Blick auf die Tabellen 1 und 3 erkennen. Linien, die in dem einen auftreten, fehlen in dem anderen, und umgekehrt. Auch die allgemeine Annahme, daß sich das Spektrum beim Übergange vom Bogen- zum Funkenspektrum in seiner Hauptenergie, d. h. in der Zahl und Intensität der Linien, nach kürzeren Wellen hin verschöbe, findet sich durch meine Arbeit bestätigt. Ein Vergleich der dem Funken- und Bogenspektrum gemeinsamen Linien zeigt, daß der Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum auch den Charakter mancher Linie beeinflußt.

Im allgemeinen war in dem von mir untersuchten Spektralbezirk das Aussehen der Linien sowohl des Bogen- wie Funkenspektrums meist ein verschwommenes und unscharfes. Nach den Untersuchungen von Kayser und Runge zeigt das Bogenspektrum des Kupfers auch im stärker brechbaren Teile diese Erscheinung. Das Auftreten von verschwommenen, verbreiterten und unscharfen Linien ist demnach eine dem Kupferbogenspektrum eigentümliche Eigenschaft. Dagegen zeigt das Kupferfunkenspektrum nach den Angaben von Eder und Valenta im stärker brechbaren Teile, besonders aber im äußersten Ultraviolett, eine große Zahl scharfer Linien, weshalb die beiden Spektroskopiker das Kupferfunkenspektrum für den brechbarsten Teil des Spektrums als sehr geeignetes Vergleichsspektrum vorschlagen.

Allen meinen verehrten akademischen Lehrern sage ich für die freundliche Förderung meiner Studien meinen ehrerbietigen und herzlichen Dank. Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und ihrer Ausführung sein stets liebenswürdiges und förderndes Interesse entgegengebracht hat.

Literatur.

D. Alter, On certain physical properties of light, produced by the combustion of different metals in the electrik sparc, refracted by a prism. Am Journ. (2) **18.** 55—57. 1854.

A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. **94.** 144—165. 1855.

H. Crew and R. Tatnall, On a new method for mapping the spectra of metals. Phil. Mag. (5) **38.** 379—386. 1894.

Lord Blythwood and W. A. Scoble, Photographs of certain arc spectra from $\lambda = 5800$ to $\lambda = 8500$. Astrophys. Journ. **24.** 125—127. 1906.

W. W. Coblentz, Ultrarote Emissionsspektra. Phys. Zeitschrift. **9.** 60 bis 64. 1908.

J. M. Eder und E. Valenta, Über die Spektren von Kupfer, Silber und Gold. Denkschr. d. Wien. Akad. **63.** 189—235. 1896.

J. M. Eder und E. Valenta, Normalspektren einiger Elemente zur Wellenlängenbestimmung im äußersten Ultraviolett. Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. **68.** 531—554. 1899.

J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im roten Bezirk der Funkenspektra.

Fr. Exner und E. Haschek, Wellenlängen der Funkenspektra. Wien 1902.

Fr. Exner und E. Haschek, Wellenlängen der Bogenspektra. Wien 1904.

P. Eversheim, Wellenlängennormalen im Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **30.** 815 ff. 1909.

Ch. Fabry and H. Buisson, Wave-length measurements for the establishment of a system of spectroscopic standards. Astrophys. Journ. **25.** 362—365. 1907.

W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of the wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175.** I. 63—137. 1884.

A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektra der meisten Elemente nach photographischen Aufnahmen. 1905.

G. A. Hemsalech, Recherches experimentales sur les spectres d'étincelles. Paris 1901.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I, II.

H. Kayser und Runge, Über die Spektren der Elemente. 5. Abschnitt: Über die Spektren von Kupfer, Silber und Gold. Abhdl. d. Berl. Akad. 1892.

A. Kretzer, Untersuchungen über das Antimonspektrum. Diss. Bonn. 1909.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874. Text und Atlas.

G. D. Liveing and J. Dewar, On the ultraviolet spectra of the elements. Phil. Trans. **174.** 187—222. 1883.

J. N. Lockyer, Researches on the spectra of Meteorites. Proc. Roy. Soc. **43.** 117 ff. 1887.

A. Masson, De la nature de l'étincelle électrique et de sa cause. Ann. chimi et phys (3) **31.** 295—326. 1851.

C. F. O. Meisenbach, Untersuchungen über den roten Teil des mit Kalziumchlorid erzeugten Bogenspektrums. Diss. Bonn. 1908.

W. Schwetz, Über die Spektren des Wismuts. Diss. Bonn. 1908.

R. Thalén, Om spectralanalys. Upsala Univers. årsskr. 1866.

R. Thalén, Memoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. scient. Ups. (3) **6.** 1868.

J. Trowbridge and W. C. Sabine. Phil. Mag. (5) **26.** 342—353. 1888.

Über die Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen.

Von

M. v. Pirani, Charlottenburg.

Die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für Strahlung verschiedener Wellenlängen und gleicher Energie hat nach König[1]) ein scharfes Maximum, welches nach den neuesten Untersuchungen[2]) von einer gewissen Helligkeit ab bei 0,55 μ liegt; auch wenn das Normalspektrum eines glühenden Körpers untersucht wird, bei welchem ja die Energie der langwelligen Strahlung überwiegt, ist das Maximum gut ausgeprägt. Der Lichteindruck, den wir von zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen erhalten, ist also zu seinem allergrößten Teil durch die Helligkeit des oben erwähnten Spektralbereiches festgelegt. Es wurde deswegen versucht, die Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen so vorzunehmen, daß vor das Auge ein Filter gesetzt wurde, welches den empfindlichen Bereich durchließ und die andern Farbenbereiche unterdrückte.

Ein solches Filter fand sich in der Kombination des Gelbglases Nr. 5899 von Schott & Genossen in einer Dicke von etwa 4 mm und eines „Zettnow-Filters" von Zeiß in einer Dicke von 1,9 mm. Die Durchlässigkeits-Koeffizienten der beiden Gläser für verschiedene Wellenlängen sind nachstehend angegeben. Es wird wahrscheinlich auch möglich sein, ein Glas herzustellen, welches den kombinierten Durchlässigkeits-Koeffizienten hat:

Tabelle 1.
Durchlässigkeit des Gelbglases Nr. 5899:
für eine Dicke von 4 mm,

bei einer Wellenlänge von:	644	578	546	509	480 $\mu\mu$
	0,98	0,96	0,95	0,81	0,008

Tabelle 2.
Durchlässigkeit des Zettnow-Filters:
für eine Dicke von 1,9 mm,

bei einer Wellenlänge von:	644	578	546	509	480 $\mu\mu$
	0,25	0,43	0,55	0,31	0,08

Die angegebenen Durchlässigkeitszahlen verdanke ich der Freundlichkeit der Firmen Schott & Genossen und Zeiß in Jena.

Da das Gelbglas gewissermaßen nur als Korrektur für das Zettnow-Filter benutzt wird, so kommt es auf dessen Durchlässigkeitszahlen nicht so genau an. Es wurde dies durch Kontrollversuche bestätigt, bei welchen das Gelbglas Nr. 5657 von Schott & Genossen an Stelle des dunkleren Gelbglases Nr. 5899 in einer Dicke von etwa 3,0 mm verwandt wurde.

Nimmt man das beschriebene kombinierte Lichtfilter vor das Auge, so kann man mit einem gewöhnlichen Photometer eine Quecksilberdampflampe ohne die geringste Anstrengung mit einer Metallfadenlampe von etwa 1,5 W/K. vergleichen. Zur Prüfung des Lichtfilters wurde eine Wolframlampe, die mit 0,6 W/K. brannte, auf einer Präzisionsphotometerbank mit einer Kohlenlampe verglichen, welche 3,5 W/K. aufwies. Die 0,6 Wattlampe wurde einerseits direkt mit der Kohlenlampe gemessen (was natürlich der außerordentlich verschiedenen Farben wegen ziemlich schlecht ausführbar ist), andererseits unter Vermittelung einer bei 1,3 W/K. brennenden Tantallampe und drittens direkt, aber unter Benutzung des Lichtfilters. Es ergab sich in allen drei Fällen der gleiche Mittelwert aus einer großen Anzahl von Messungen, welche von drei verschiedenen Beobachtern ausgeführt wurden. Die maximalen Abweichungen zwischen sämtlichen gewonnenen Werten betrugen für den direkten Vergleich $\pm 1{,}6\,^0/_0$, bei indirektem Vergleich ergab sich etwa die gleiche Ungenauigkeit und bei Verwendung des Filters $\pm 0{,}5\,^0/_0$. Einer der Beobachter hatte nur eine Abweichung von $\pm 0{,}3\,^0/_0$.

Messungen nach der Rot-Grün-Glasmethode von Weber[3]) ergaben bei sehr bequemer Einstellung Resultate, die bei verschiedenen Beobachtern um maximal $\pm 3\,^0/_0$ von dem mit Filter gemessenen Mittelwert abweichen. Es wurde das Rotglas Nr. F 4512 und das Grünglas Nr. F 4930 von Schott & Genossen in einer Dicke von 3 mm angewandt.

Es wurde auch der Versuch gemacht, zwei Lampen zu vergleichen, deren eine mit einem Blauglas bzw. Grünglas abgedeckt wurde, während vor die andere ein rotes Überfangglas gestellt werden konnte. Auch dieser Vergleich war mittels Filters nach einiger Übung ausführbar, während er ohne Filter ausgeschlossen ist.

Die beschriebenen Beobachtungen wurden wie erwähnt von drei Beobachtern kontrolliert. Es wäre jedoch wünschenswert,

wenn sie von anderer Seite noch eingehend nachgeprüft würden. Falls sich die günstigen Resultate auch weiterhin in der Praxis bestätigen sollten, so könnte man prinzipiell den Photometerkopf mit einem Gelb-Grün-Filter von der angegebenen Durchlässigkeit versehen und würde dann ohne jede Vorbereitung und Rechnung in der Lage sein, verschiedenfarbige Lichtquellen in bequemerer Weise als bisher zu vergleichen.

Die Versuche wurden im Glühlampenwerk der Firma Siemens & Halske A. G. ausgeführt.

Charlottenburg, den 13. Januar 1911.

Anmerkungen.

1) Liebenthal, Praktische Photometrie. S. 61 ff.

2) E. Thürmel, Annalen der Physik. Band 33, S. 1139 u. folg. 1910.

3) Siehe Liebenthal, Praktische Photometrie. S. 243.

Kleine Mitteilungen.

Ferienkurse, Ausstellungen und Preisausschreiben.

Der 3. Ferienkurs in Stereophotogrammetrie findet vom 24.—29. April 1911 in Jena statt. Anmeldungen sind zu richten an Herrn Prof. Dr. C. Pulfrich.

In Rom findet vom 24. April bis 15. Juni eine Internationale Ausstellung für künstlerische und wissenschaftliche Photographie (verbunden mit Preisverteilung) statt. Komitee: Via Nazionale 143 F. Während dieser Zeit tagt der 3. Italienische photographische Kongreß in Rom.

Gelegentlich der vom April bis Oktober in Turin stattfindenden Internationalen Industrie- und Gewerbe-Ausstellung veranstaltet der Geschäftsausschuß einen Wettbewerb für wissenschaftliche, künstlerische etc. Photographie. Bureau: Via Po 2.

Die 56. Jahresausstellung der Royal Photographie Society findet vom 8.—31. Mai statt. Bureau: Bradley and Co., 81, Charlotte Street, Fitzroy Square, London W.

Einen Wettbewerb für Farbenphotographie veranstaltet die Société Française de Photographie. Paris, 51, rue de Clichy.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 9.

Über Helligkeit und Tiefe insbesondere bei der naturgetreuen photographischen Abbildung.

Von

Alexander Gleichen,

Regierungsrat.

Mit 4 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 8.)

§ 5. Transformation der Gleichungen. Zusammenhang zwischen Helligkeit und Tiefe.

Aus den Grundlehren der geometrischen Optik sind folgende beiden Sätze bekannt:

$$\varphi \cdot \frac{\varrho}{\varrho'} \cdot \frac{1}{q} + \varphi' \cdot \frac{\varrho'}{\varrho} \cdot \frac{1}{q'} = 1 \tag{23a}$$

und

$$\beta = \frac{q'}{q} \cdot \frac{\varrho}{\varrho'} \cdot \frac{n}{n'}. \tag{24}$$

Diese Gleichungen sind z. B. entwickelt in dem Buche „Die Grundgesetze der naturgetreuen photographischen Abbildung“, Halle 1910, das wir in folgendem kurz als „Grundgesetze“ zitieren wollen. Die obigen Gleichungen (23) und (24) sind identisch mit der Gleichung (4) auf S. 7 und Gleichung (6) auf S. 8 der „Grundgesetze“.

Beim photographischen Objektiv, das beiderseits von Luft umgeben ist, ist $\varphi = \varphi'$ und $n = n'$, so daß man hat, wenn man noch zufolge Gleichung (3): $\frac{\varrho'}{\varrho} = B$ setzt:

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{1}{B} = \frac{1}{q'} B = \frac{1}{\varphi} \tag{25}$$

und

$$\beta = \frac{q'}{q} \cdot \frac{1}{B}, \tag{26}$$

wo die Bezeichnungen q, q', φ und β die durch Figur 1 dargestellte Bedeutung haben.

Aus den Gleichung (25) und (26) folgt durch Elimination von q'

$$1 + \frac{\beta}{B} = \frac{\beta \cdot q}{\varphi} \tag{26a}$$

und Gleichung (10) für die Helligkeit wird:

$$H = H_0 \left(\frac{\varphi}{\beta \cdot q}\right)^2. \tag{27}$$

Aus Gleichung (26a) folgt ferner unmittelbar:

$$\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q\,B} = \frac{1}{q \cdot \beta} \tag{27a}$$

und der Ausdruck für die Vordertiefe wird gemäß Gleichung (18)

$$T_v = \frac{z_0}{\varrho}\left(\frac{1}{q \cdot \beta}\right). \tag{28}$$

Eliminieren wir aus (27) und (28) das Produkt $\beta \cdot q$, so wird, wenn man noch die ganze Tiefe $T = 2\,T_v$ einführt,

$$H = \frac{H_0}{4}\left(\frac{\varrho}{z_0}\right)^2 T^2 \varphi^2. \tag{29}$$

Diese Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen Helligkeit und Tiefe und soll uns dazu dienen, den Einfluß näher kennen zu lernen, den die Blendenstellung auf Helligkeit und Tiefe ausübt.

Nehmen wir nämlich an, wie wir dies auch bei der Aufstellung der Tabelle A (§ 2) getan haben, daß wir die Brennweite φ und die Größe der E. P. konstant halten, wodurch auch das Öffnungsverhältnis und damit die Helligkeit H_0 für ferne Objekte konstant bleibt und wählen ferner für den größten noch zulässigen Zerstreuungskreis einen Radius von etwa $^1/_{20}$ mm, so wird in Gleichung (29) das Produkt

$$\varphi^2 \left(\frac{\varrho}{z_0}\right)^2 \cdot \frac{H_0}{4} = K \tag{30}$$

konstant sein und man hat:

$$H = K \cdot T^2$$

oder:

$$T = \sqrt{\frac{H}{K}}, \tag{31}$$

in Worten:

Wenn man bei einer photographischen Aufnahme, d. h. bei einer bestimmten Einstellung der Kamera, lediglich die Blendenstellung ändert, wodurch sich die Helligkeit ändert, so ändert sich die auf den Mittelpunkt der E. P. bezogene dioptrische Tiefe proportional der Quadratwurzel aus der Helligkeit.

Als Beispiel benutzten wir die der Tabelle A (§ 2) zugrunde gelegte Linse mit der Brennweite $\varphi = 20$ cm und nehmen wieder Abbildung auf gleiche Größe an ($\beta = 1$). Ferner setzen wir $H_0 = 1$ und wählen für z_0 den Wert 0,005 cm = $^1/_{20}$ mm. Die E. P. möge

eine Öffnung von 2 cm haben, so daß also $\varrho = 1$ cm und das Öffnungsverhältnis 1 : 10 ist.

Ferner wird:

$$\frac{\varrho}{x_0} = 200. \tag{32}$$

Aus Gleichung (30) folgt dann, wenn man φ in Metern ausdrückt:

$$K = 20^2$$

und der gesuchte Zusammenhang zwischen Tiefe und Helligkeit ist gemäß Gleichung (30).

$$T = \frac{1}{20}\sqrt{H}. \tag{33}$$

Die betreffenden Werte für T sind in der Tabelle A eingetragen.

Der soeben berechneten dioptrischen Tiefe entsprechen sehr verschiedene Tiefenstrecken. Je kleiner die Strecke q ist, d. h. je näher die scharf eingestellte Objektebene der E. P. liegt, um so geringere Tiefenstrecken entsprechen ein und demselben Wert der Tiefe. Die Verhältnisse liegen auch hier ganz analog wie bei der Akkommodation des Auges, wobei einer bestimmten Akkommodationsleistung ganz verschiedene Akkommodationsbreiten entsprechen je nach der Lage des Fernpunktes.

Um die Tiefenstrecke in einfacher Weise zu bestimmen, beachten wir, daß zufolge Gleichung (28)

$$T_v \cdot q = \frac{x_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{\beta}$$

ist. Demnach liefert Gleichung (29)

$$S = \frac{2\,\frac{x_0}{\varrho}\,\frac{1}{\beta} \cdot q}{1 - \left(\frac{x_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{\beta}\right)^2}. \tag{34}$$

In Tabelle A in § 2 sind in den beiden letzten Vertikalreihen für $\beta = 1$ und $\varphi = 20$ cm die Werte für die dioptrische Tiefe T und die Tiefenstrecke S in Millimeter eingetragen. Die Tabelle zeigt die Veränderung von Helligkeit und Tiefe nur in der Abhängigkeit von der Blendenstellung. Jede horizontale Reihe dieser Tabelle entspricht einer photographischen Aufnahme mit demselben Objektiv von 20 cm Brennweite und einem Öffnungsverhältnis 1 : 10; in allen Fällen wird dasselbe Objekt auf gleiche Größe abgebildet. Den aufeinanderfolgenden Horizontalreihen entsprechen sukzessive an das Objekt herangerückte Blendenorte. Die Entfernung der Blende vom Objekt ist, wie schon bemerkt,

durch die Größe q in Zentimetern gegeben. Mit der Annäherung der Blende an das Objekt bemerkt man eine Zunahme der Helligkeit und der dioptrischen Tiefe, dagegen eine Abnahme der Tiefenstrecke. Daß die Tiefenstrecke abnimmt trotz der wachsenden dioptrischen Tiefe darf nicht auffallend erscheinen; denn das Auge, mit dessen Akkommodationsleistung wir die Tiefe messen, müssen wir uns am Ort der Blende plaziert denken. Das Auge rückt also mit dieser Blende an das Objekt heran, und es ist bekannt, daß eine bestimmte Akkommodationsleistung bei einem auf nahe Gegenstände eingestellten Auge geringeren Tiefenstrecken entspricht als bei Einstellung auf entferntere Gegenstände.

Als zweites Beispiel für das Verhältnis von Helligkeit zur Tiefe wählen wir ein Teleobjektiv mit den Konstanten $\varphi_1 = 20$, $\varphi_2 = 5$ und $e = 16$, wie wir es schon in § 3 zur Feststellung der Helligkeit für verschieden entfernte Objekte benutzt haben. (Tabelle B.)

Die Gesamtbrennweite des Teleobjektivs ist $\varphi = 100$ cm.

Als Öffnungsverhältnis wählen wir 1 : 20, so daß also der Durchmesser des Objektivs 5 cm und der Radius

$$\varrho = 25 \text{ mm}$$

beträgt. Für den Quotienten $\frac{z_0}{\varrho}$ ergibt sich, wenn wir wieder für z_0 den Wert $^1/_{20}$ mm wählen,

$$\frac{z_0}{\varrho} = \frac{1}{500}.$$

In der Tabelle B in § 3 haben wir für verschiedene Entfernungen q (nämlich für $q = \infty$, 800 cm, 500 cm) die zugehörigen Werte für β und H gegeben. Wir wollen jetzt die zugehörigen Tiefenwerte angeben, die man am bequemsten aus Gleichung (28) berechnet. Nur für $\beta = 0$ und $q = \infty$ liefert diese Formel einen unbestimmten Wert und wir müssen zur Gleichung (18) zurückgreifen, die unter diesen Umständen

$$T = 2\,T_v = 2\,\frac{z_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{\varphi}$$

liefert. Da in unserem Beispiel $\frac{z_0}{\varrho} = \frac{1}{500}$ und $\varphi = 1$ m ist, so wird also die Tiefe für die Einstellung auf Unendlich

$$T = \frac{1}{250} \text{ Dioptrien.}$$

Die zugehörige Tiefenstrecke nach vorn finden wir aus Gleichung (20), wo $q = \infty$ zu setzen ist, zu 500 m.

In die Tabelle C_1 haben wir die Werte von q, β und H aus der Tabelle B übernommen und haben die zugehörigen Werte für die dioptrische Tiefe und die Tiefenstrecke hinzugefügt.

Tabelle C_1.
Teleobjektiv 1 : 20; φ = 100 cm.

q in Metern	β	H	T in Dioptrien	Tiefenstrecke in Metern
∞	0	1	0,004	von ∞ bis 500 m
8	0,26	0,23	0,002	0,1231
5	1,25	0,025	0,0006	0,0160

Tabelle C_2.
Symmetrischer Objektiv 1 : 20; φ = 100 cm.

q in Metern	β	H	T in Dioptrien	Tiefenstärke in Metern
∞	0	1	0,004	von ∞ bis 500 m
4,85	0,26	0,630	0,003	0,0746
1,80	1,25	0,197	0,0018	0,0057

In der Tabelle C_2 sind die betreffenden Größen zum Vergleich für ein symmetrisches Objektiv von derselben Brennweite φ = 100 cm und demselben Öffnungsverhältnis 1 : 20 dargestellt. Der Maßstab der Vergrößerung β ist ebenfalls gleich dem beim Teleobjektiv (Tabelle C_1) gewählt. Der Vergleich der beiden Tabellen C_1 und C_2 lehrt, daß für Einstellung auf Unendlich überhaupt kein Unterschied zwischen den beiden Objektivarten besteht hinsichtlich Helligkeit und Tiefe. Wählt man jedoch als Maßstab der Vergrößerung $\beta = 0{,}26$ (zweite Horizontalreihe der Tabellen C_1 und C_2) und $\beta = 1{,}25$ (dritte Horizontalreihe), so erkennt man, daß beim Teleobjektiv Helligkeit und dioptrische Tiefe zwar geringer sind als beim symmetrischen Objektiv, daß aber die Tiefenstrecke größer ist als beim letzteren.

§ 6. Die Forderungen der naturgetreuen Abbildung.

Bei der Darstellung von Helligkeit und Tiefe, wie wir sie oben gegeben haben, sind wir wesentlich im Rahmen der bisher allgemein verbreiteten Vorstellungen über die photographische Abbildung geblieben, nur daß wir an Stelle von Näherungsformeln die strengen Beziehungen gesetzt haben, wodurch alle diejenigen Fragen, welche bisher immer noch hin und wieder in photographischen Zeitschriften

diskutiert worden sind, nämlich über Helligkeit und Tiefe in ihrer Abhängigkeit von der Blendenstellung, Objektentfernung und dem Objektivtypus (symmetrisches Objektiv, Teleobjektiv) ihre Erledigung gefunden haben. Wie aus den oben gegebenen Entwicklungen hervorgeht, ist die Ursache der häufig sich widersprechenden Angaben in der photographisch-optischen Literatur über diese Dinge eine Folge davon, daß man den Einfluß der Größe B (Vergrößerungsverhältnis in den Pupillen) vernachlässigt oder nicht gekannt hat. In ganz neuem Lichte erscheinen uns jedoch die Zusammenhänge, wenn wir uns derjenigen Vorstellungen und Regeln bedienen, welche ich in den „Grundgesetzen der naturgetreuen photographischen Abbildung“ gegeben habe; die betreffenden Beziehungen werden dann, ohne etwas von ihrer vollen Allgemeingültigkeit einzubüßen, von einer Einfachheit, wie man sie vorher gar nicht ahnen konnte. Jene Vorstellungen und Regeln bestehen kurz in folgendem:

Der Photographierende, dessen Auge S_I genannt werde, fixiert vor der Aufnahme das zu photographierende Objekt. Das letztere möge die Entfernung q von seinem Auge haben. Dann ist, wenn man q in Metern ausdrückt

$$\frac{1}{q} = R$$

die sogenannte „Refraktion des Auges, die bekannterweise in Dioptrien gemessen wird.

Unter diesen Umständen wird sich der ganze Objektraum, soweit er überhaupt dem Auge zugänglich ist, auf der Netzhaut des Auges S_I abbilden. Absolut scharf wird dabei nur die zur Netzhaut konjugierte Objektebene und relativ scharf werden die innerhalb des durch die Tiefenstrecke bestimmten Teiles des Raumes liegenden Objektivebenen abgebildet. Alle übrigen Ebenen werden mittels Zerstreuungskreisen abgebildet. Dabei kommen nahe und ferne Gegenstände in ganz verschiedener Vergrößerung (die teils scharf, teils unscharf ist) zur Abbildung. Eine derartige Abbildung des Raumes auf einer einzigen Ebene (hier der Netzhaut des Auges S_I) habe ich eine vollständige Abbildung genannt.

Ist nun die Aufnahme gemacht, und das Photogramm einer m-fachen nachträglichen Vergrößerung unterzogen, so möge das nachträglich vergrößerte Bild, die Photographie in gewöhnlicher Ausdrucksweise, einem Auge S_{II} aus der Entfernung e dargeboten werden, wobei das Auge S_{II} jetzt einen Refraktionszustand

$$\frac{1}{l} = L$$

hat. Das Auge S_{II} wird jetzt ebenfalls ein teils scharfes, teils unscharfes Netzhautbild, allerdings von einem ebenen Objekte, nämlich der Photographie, erhalten. Wenn dieses Netzhautbild demjenigen kongruent ist, welches das Auge S_{I} beim Fixieren des aufzunehmenden Objektes hatte, so nenne ich die photographische Abbildung naturgetreu. In der Tat erhalten ja unter diesen Umständen das die Natur betrachtende und das das Photogramm betrachtende Auge genau dieselben Eindrücke, soweit man bei derartigen Vorgängen überhaupt von einer Identität sprechen kann. Als Forderungen für die Naturtreue habe ich in den „Grundgesetzen" folgende beiden entwickelt:

1. Die Öffnung, d. h. die E. P., des photographischen Objektives muß gleich der der Pupille, streng genommen gleich der E. P. des menschlichen Auges sein.

2. Zwischen Brechkraft D des Objektives und der nachträglich anzuwendenden m-fachen Vergrößerung besteht die Beziehung

$$D = m \cdot L + \frac{R}{B} \tag{35}$$

wo also

$$D = \frac{1}{\varphi} \tag{36}$$

ist, wenn φ die Brennweite des Objektives darstellt und B, wie früher, das Vergrößerungsverhältnis in den Pupillen bezeichnet.

Wenn man die Grundgleichung (35) der aus der Ophthalmologie entnommenen Beziehungsweise entkleidet, nimmt sie die Form an:

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{m}{l} + \frac{1}{q \cdot B}. \tag{37}$$

Bezüglich der ersten Forderung sei noch bemerkt, daß, wenn man eine größere Öffnung als die E. P. des menschlichen Auges wählt, die übrigens auf Bruchteile von Millimetern mit der wirklichen Augenpupille übereinstimmt, man eine geringere Tiefe erhält, als sie das das zu photographierende Objekt fixierende Auge S_{I} hat. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die E. P. des Auges S_{I} bei der Betrachtung des Naturobjektes mit der E. P.' des photographischen Objektives zusammenfällt.

Es sollte sich dessen der Photographierende immer bewußt sein, selbst wenn er eine größere Objektivöffnung in der Absicht wählt, eine zu große Tiefenschärfe zu vermeiden, die bei gewissen Gruppierungen der zu photographierenden Objekte unter Umständen

unschön wirken kann. Daran ist aber nicht die naturgetreue Aufnahme schuld, sondern das unkünstlerische Objekt.

Hat sich der Photographierende also vor der Aufnahme Rechenschaft über die Größen q und l, resp. R und L gegeben, so kann ihm die Gleichung (35), resp. die damit identische (37) nach zwei Richtungen hin dienen. Entweder verwendet er ein beliebiges Objektiv, das ihm gerade zur Hand ist und das die Brennweite φ, resp. die Brechkraft D habe; alsdann liefert die Grundgleichung die Zahl m, welche angibt, wie oft das Photogramm nachträglich vergrößert werden muß. Oder aber der Photographierende verfügt von vornherein über die Größe m, indem er sie z. B. gleich der Einheit setzt (wodurch sich eine nachträgliche Vergrößerung erübrigt); alsdann liefert die Grundgleichung die Brechkraft, resp. die Brennweite des Objektives.

Hat jemand eine Aufnahme gemacht, ohne jene Regeln zu kennen, so ist er in der Lage, nachträglich die zweite Bedingung, nämlich die Gleichung (35), resp. (37), zu erfüllen, indem er das erhaltene Photogramm einer m-fachen Vergrößerung unterzieht, wo m aus einer dieser Gleichungen zu bestimmen ist. Die erste Bedingung, die richtige Wahl der Objektivöffnung, ist, wenn versäumt, nicht nachzuholen.

§ 7. Die Helligkeit bei der naturgetreuen Abbildung. Bestimmung der Einheit für die Helligkeit.

Den strengen Ausdruck für die Helligkeit eines Objektives, wie er durch Gleichung (5) gegeben ist

$$H = \frac{c \cdot \varrho^2}{\varphi^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{\beta}{B}} \right)^2$$

wollen wir jetzt einer Umformung unterziehen, indem wir gemäß Gleichung (26a)

$$1 + \frac{\beta}{B} = \frac{\beta \cdot q}{\varphi} \tag{37a}$$

setzen, und erhalten zunächst

$$H = c \left(\frac{\varrho}{q \cdot \beta} \right)^2 .$$

Gemäß Gleichung (27a) ist:

$$\frac{1}{q\beta} = \frac{1}{\varphi} - \frac{1}{qB}, \tag{37b}$$

so daß man erhält:

$$H = c \cdot \varrho^2 \cdot \left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q\,B}\right)^2$$

und unter Berücksichtigung von (37) wird

$$H = c \cdot \frac{\varrho^2 \cdot m^2}{l^2} = c\,(\varrho \cdot m\,L)^2. \qquad (38)$$

Streng gültig für jede Objektentfernung, für jeden Objektivtypus und für jede Blendenstellung.

Bei jeder photographischen Aufnahme ist also die Helligkeit proportional dem Quadrate des Produktes aus den drei Faktoren: Objektivöffnung, nachträgliche Vergrößerung, Refraktion des das Photogramm aus der richtigen Entfernung betrachtenden Auges.

Da über den ersten und dritten Faktor bei der naturgetreuen Aufnahme der Natur der Sache nach verfügt ist, so läßt sich die Helligkeit nur durch Vergrößerung der Zahl m, welche die nachträgliche Vergrößerung angibt, erhöhen.

Zur Bestimmung der Konstante c in Gleichung (38) bieten sich gewissermaßen von selbst zwei Wege:

1. Der einfachste Akt der naturgetreuen photographischen Aufnahme besteht darin, daß wir ferne Gegenstände photographieren, ohne nachträgliche Vergrößerung eintreten zu lassen, und das Photogramm aus der gewöhnlichen deutlichen Sehweite betrachten. In diesem Falle ist also $m = 1$ und $l = {}^1/_4$ m, woraus $L = 4$ Dioptrien folgt. Für den Durchmesser des Objektives, der gleich dem Durchmesser der Pupille des Auges sein muß, wählen wir als mittleren Wert 5 mm. Es entspricht dies tatsächlich der Pupillenöffnung des menschlichen Auges bei mäßiger Tagesbeleuchtung. Die unter den angegebenen Bedingungen gemachte Aufnahme nennen wir die Normalaufnahme und setzen die hierbei herrschende Helligkeit gleich der Einheit, wodurch die Konstante c bestimmt ist.

Aus der Grundgleichung (37) folgt für den vorliegenden Fall, da $m = 1$ und wegen der Einstellung auf Unendlich $q = \infty$ zu setzen ist, unter Berücksichtigung von $l = 25$ cm

$$\varphi = 25 \text{ cm}$$

und es ergibt sich für die Normalaufnahme ein Öffnungsverhältnis

$$M = \frac{1}{50}.$$

Einheit der Helligkeit ist also diejenige Helligkeit, welche man bei der Aufnahme ferner Objekte mit einem Öffnungsverhältnis $^1/_{50}$ erzielt. Diese Einheit fällt zufälligerweise mit der von P. Rudolph aufgestellten zusammen.

Zur Bestimmung der Konstante c setzen wir in Gleichung (38): $\varrho = 0{,}0025$ m, $m = 1$, $L = 4$ und $H = 1$, wodurch man erhält:

$$1 = c \cdot (0{,}0025 \cdot 4)^2,$$

woraus:

$$c = 10000$$

folgt. Die allgemeine Gleichung (38) für die Helligkeit wird also:

$$H = (100 \cdot \varrho \cdot m \cdot L)^2, \tag{39}$$

gültig für jede Objektentfernung und jede Blendenstellung.

Für Einstellung auf Unendlich liefert Gleichung (5) jetzt:

$$H_0 = 10000 \left(\frac{\varrho}{\varphi}\right)^2 = 2500\, M^2, \tag{39a}$$

wo M das Öffnungsverhältnis ist. Einer Helligkeit H_0 gleich 100 der hier definierten Einheiten entspricht z. B. ein Öffnungsverhältnis $M = {}^1/_5$, was einem sehr lichtstarken Objektiv entspricht, während einem Öffnungsverhältnis $^1/_{10}$ eine Helligkeit von 25 Einheiten zugehört.

2. Eine andere Methode der Bestimmung der Konstante c und damit die Definition einer anderen Lichteinheit ergibt sich, wenn man diejenige Helligkeit gleich „Eins“ setzt, welche das menschliche Auge bei der Betrachtung ferner Gegenstände hat, wenn man für die E. P. des Auges eine vereinbarte Größe von etwa 5 mm annimmt. Da die vordere Brennweite im Mittel zu 15 mm angenommen werden kann, so ist das Öffnungsverhältnis $^5/_{15} = {}^1/_3$ und der Quotient $\frac{\varrho}{\varphi}$ in Gleichung (5) wird $^1/_6$. Setzt man nun in Gleichung (5) diesen Wert ein, so findet man für $H = 1$ und $\beta = 0$

$$1 = \frac{c}{36} \text{ und } c = 36$$

und die Gleichung (38) liefert:

$$H = (6 \cdot \varrho \cdot m \cdot L)^2. \tag{39b}$$

Wie ein Vergleich dieser Gleichung mit Gleichung (39) lehrt, ist die neue Einheit 278-mal so groß als die früher definierte. Beide Einheiten eignen sich sehr wohl dazu, in die Praxis der Photographie eingeführt zu werden, da die erste an der unteren, die zweite an der oberen Grenze derjenigen Helligkeiten steht, die beim Photographieren gewöhnlich zur Verwendung gelangen.

§ 8. Die Tiefe bei der naturgetreuen Abbildung.

Der strenge Ausdruck für die dioptrische Vordertiefe ist zufolge Gleichung (28) gegeben durch:

$$\mathrm{T}_v = \frac{z_1}{\varrho}\left(\frac{1}{q \cdot \beta}\right)$$

eine Gleichung, die unter Berücksichtigung von (37b) wird:

$$\mathrm{T}_v = \frac{z_0}{\varrho} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q\,B}\right) \cdot \cdot$$

Gemäß Gleichung (37) ist dann:

$$\mathrm{T}_v = \frac{z_0}{\varrho} \cdot \frac{m}{l} = \frac{z_0}{\varrho} m \cdot L. \qquad (40)$$

In den §§ 4 und 5 haben wir über z_0 eine bestimmte Annahme gemacht, wie dies in den Lehrbüchern der photographischen Optik häufig geschieht. Insbesondere findet sich die Angabe, daß ein Zerstreuungskreis vom Durchmesser $2z_0 = 0{,}1$ mm noch zulässig sei. Eine derartige Annahme ist allgemein jedoch nicht gültig und mit den Grundgesetzen der naturgetreuen Aufnahmen nicht verträglich. Es kommt gar nicht darauf an, welche Zerstreuungskreise auf der Mattscheibe, resp. auf dem Photogramm wirksam sind, sondern welche Zerstreuungskreise dem betrachtenden Auge noch erträglich erscheinen. Und dies letztere hängt wieder ab von der richtigen Betrachtungsweite des Auges S_{II} vom Photogramm, die sehr großen Schwankungen unterworfen ist, etwa von 10 cm bei direkter Betrachtung durch ein kurzsichtiges Auge oder bei starker Akkommodationsanstrengung bis zu einer größeren Anzahl von Metern bei der Betrachtung von Projektivbildern. Die zulässige Größe der Zerstreuungskreise muß streng genommen auf der Netzhaut gemessen werden und hängt von physiologischen Eigenschaften des Auges ab. Erinnern wir uns dessen, daß ein achsensenkrechtes Objekt y im Abstand x vom vorderen Brennpunkte des Auges ein Bild y' auf der Netzhaut entwirft, so daß man hat:

$$\frac{y'}{y} = \frac{f}{x} \qquad .$$

wo f die vordere Brennweite des Auges ist und zu 15 mm im Mittel angenommen werden kann. Denken wir uns das Bild y' sukzessive kleiner werden, indem wir das Objekt y verkleinern, so wird schießlich der Fall eintreten, daß das Bildchen y' auf der Netzhaut nicht mehr als ausgedehnt, sondern als punktförmig empfunden wird. Dieser Schwellenwert von y' ist maßgebend für

die Bestimmung des noch zulässigen Zerstreuungsstriches. Wir wollen für y' den Wert

$$y' = 0{,}006 \text{ mm}$$

annehmen, bemerken jedoch, daß der Schwellenwert von y' ziemlich starken individuellen Schwankungen unterworfen ist und unter gewissen Umständen, wenn z. B. das Auge mit äußerster Anspannung der Aufmerksamkeit arbeitet (wie bei astronomischen Beobachtungen oder beim Gebrauch der modernen monokularen Entfernungsmesser), bedeutend geringer angenommen werden muß.

Setzen wir in die obige Gleichung den angenommenen Schwellenwert ein und berücksichtigen, daß der Quotient

$$\frac{y}{x} = w_0$$

den Winkel darstellt, unter welchem das Objekt y vom vorderen Brennpunkt aus erscheint, so hat man für $f = 15$ mm

$$w_0 = \frac{0{,}006}{15} = 0{,}0004$$

was im Bogenmaß einem Winkel von

$$w_0 = 1' 24''$$

entspricht. Den Winkel w_0 nennen wir den physiologischen Grenzwinkel.

Ein Zerstreuungskreis im Photogramm ist also zulässig, wenn er dem Beschauer gerade noch unter dem Winkel w_0 erscheint. Ist $2z_0$ der Durchmesser dieses Zerstreuungskreises und hat das Auge die Entfernung l vom Photogramm, so ist:

$$w_0 = \frac{2z_0}{l}$$

oder:

$$2z_0 = l \cdot 0{,}0004.$$

Ist $l = 250$ mm, wie es häufig der Fall ist, so hat man

$$2z_0 = 0{,}1 \text{ mm},$$

eine Annahme, die wir den Betrachtungen der §§ 4 und 5 zugrunde gelegt haben. Diese Annahme ist aber, wie schon erwähnt, allgemein gar nicht zulässig. Man findet ferner in der Literatur noch die Annahme, daß die Größe l gleich der Brennweite des Objektives gesetzt wird, was nur in dem besonderen Falle zutreffend ist, wenn das Bild aus einer Entfernung gleich dieser Brennweite betrachtet wird.

Um nun den allgemeinsten Fall zu erledigen, nehmen wir an, das Auge betrachte aus der Entfernung l den Zerstreuungskreis,



welch letzterer durch nachherige Vergrößerung noch m-mal vergrößert sein soll; dann ist

$$w_0 = \frac{2 z_0 \cdot m}{l} \tag{41}$$

und Gleichung (40) wird:

$$T_v = \frac{w_0}{2\varrho} = \frac{0{,}0002}{\varrho}. \tag{42}$$

Für die ganze dioptrische Tiefe ist

$$T = \frac{w_0}{\varrho} = \frac{0{,}0004}{\varrho} \tag{43}$$

wo ϱ in Metern zu messen ist und, wie oben ausgeführt, die Größen T und T_v in Dioptrien auszudrücken ist.

Die letzteren Gleichungen sind wegen ihrer strengen Allgemeingültigkeit äußerst bemerkenswert. Hiernach ist die dioptrische Tiefe für jede Objektentfernung, für jede Blendenstellung, für jeden Objektivtypus und jede beliebige nachträgliche Vergrößerung konstant, solange sich die Objektivöffnung nicht ändert; sie ist gleich der Zahl, die man erhält, wenn man die in Millimetern gemessene Objektivöffnung in die Zahl 0,8 hineindividiert. Für die Normalaufnahme ($2\varrho = 5$ mm) beträgt die Tiefe 0,16 Dioptrien.

Für die Entfernungen der Endpunkte der Tiefenstrecke vom Mittelpunkte der E. P. folgt, wenn man noch $\frac{1}{q} = R$ setzt, gemäß Gleichung (20) und (21)

$$(q_1)_v = \frac{1}{R + T_v} \tag{44}$$

$$(q_1)_h = \frac{1}{R - T_v} \tag{45}$$

und die „Tiefenstrecke", d. h. die auf der optischen Achse gemessene Strecke des Objektraumes, der eine scharfe Abbildung entspricht, ist zufolge Gleichung (22)

$$S = \frac{2\,T_v}{R^2 - T_v^2}. \tag{46}$$

Bemerkt sei noch einmal, daß in den Gleichungen (41) bis (46) das Meter die Einheit bildet.

Wenn das menschliche Auge nahe Gegenstände von verhältnismäßig bedeutender Tiefenausdehnung betrachtet, so wird häufig der Fall eintreten, daß das Auge nicht streng einen Punkt fixiert, sondern schnell hintereinander mehrere solcher Punkte in ver-

schiedenen Entfernungen, wodurch unter Vermittelung der Akkommodation ein größerer Teil des Raumes scharf zur Abbildung gelangt, als wenn nur die Tiefe des Auges wirksam ist. Das Auge scheint diese schnell nacheinander gewonnenen Eindrücke zu einem einzigen einheitlichen Gesamteindruck zu verschmelzen. Es ist die Frage, ob die Photographie imstande ist, auch diesem Vorgange gerecht zu werden. Da unter Innehaltung der Gesetze der naturgetreuen Abbildung die Tiefe der betreffenden Photogramme immer nur gleich der Tiefe des in Akkommodationsruhe befindlichen, das Objekt betrachtenden Auges ist und wir schon im letzteren Falle zu verhältnismäßig sehr kleinen Objektivöffnungen gelangen, so ist die Erfüllung jener Forderung eine sehr prekäre; denn eine weitere Steigerung der Tiefe bei der photographischen Aufnahme ist, wie wir sahen, lediglich durch Verkleinerung der Objektivöffnung zu erzielen. Theoretisch bestehen allerdings keine Schwierigkeiten. Denn wir können zufolge Gleichung (46) rechnerisch der Tiefenstrecke jeden beliebigen Betrag geben und alsdann zufolge Gleichung (39) durch Wahl eines großen m auch die Helligkeit auf jede beliebige Stufe heben. Wir würden allerdings auf diese Weise unter Umständen zu Kameras von außerordentlich kleinen Dimensionen geführt werden.

§ 9. Helligkeit und Tiefe bei der naturgetreuen Abbildung.

Zufolge des ersten Grundsatzes der Lehre von der naturgetreuen photographischen Abbildung soll die E. P. des Objektives an Größe die E. P. des Auges nicht übersteigen. Bei einem mittleren Durchmesser der letzteren von 5 mm sind wir dabei, wenn wir keine nachträgliche Vergrößerung zulassen, für die Aufnahme ferner Gegenstände zu einem Öffnungsverhältnis $^1/_{50}$ gelangt und befinden uns damit an der äußersten Grenze der Möglichkeit brauchbarer photographischer Aufnahmen. Will man also ohne nachträgliche Vergrößerung noch mit Erfolg arbeiten, so bleibt nichts übrig, als sich von dieser ersten Forderung der naturgetreuen Abbildung zu befreien, wodurch man allerdings an Tiefe einbüßt. Die Bewegungsfreiheit, die man sich hier gestattet, muß jedoch im Rahmen der beiden Gleichungen (35) und (39) bleiben, wobei die Helligkeit in Einheiten der Normalaufnahme (Rudolphsche Einheiten) gemessen ist. Aus den Gleichungen:

$$D = m\,L + \frac{R}{B} \tag{47}$$

und

$$100\,\varrho\,m\,L = \sqrt{H} \tag{48}$$

sind für gegebene Werte von L, R und H, wenn auch noch die Größe B zufolge der gewählten Blendenstellung bestimmt ist, die Brechkraft D des Objektives und der Radius ϱ der Öffnung bestimmt durch:

$$D = L + \frac{R}{B} \tag{49}$$

$$\varrho = \frac{\sqrt{H}}{100\,L} \tag{50}$$

und man hat ein Öffnungsverhältnis

$$M = 2\,\varrho \cdot D = \frac{2\sqrt{H}}{100\,L} \cdot \left(L + \frac{R}{B}\right) \tag{51}$$

zur Verfügung.

Will man dagegen mit einer vorgeschriebenen Öffnung 2ϱ arbeiten, so muß man im allgemeinen eine nachträgliche Vergrößerung

$$m = \frac{\sqrt{H}}{100\,\varrho \cdot L} \tag{52}$$

eintreten lassen, und die Brechkraft des Objektives ist bestimmt durch

$$D = \frac{\sqrt{H}}{100\,\varrho} + \frac{R}{B}. \tag{53}$$

Es kann aber nun der Fall auch so liegen, daß der Photographierende nur über ein einziges Objektiv mit gegebenen Werten für D und B verfügt. Dann ist die nachträgliche Vergrößerung durch

$$m = \frac{D - \frac{R}{B}}{L} \tag{54}$$

bestimmt und es besteht noch die Beziehung:

$$100\,\varrho\left(D - \frac{R}{B}\right) = \sqrt{H}. \tag{55}$$

Je nach der Helligkeit, die man zu haben wünscht, ist aus dieser Gleichung der Wert ϱ für die halbe Öffnung zu entnehmen.



Schließlich wollen wir noch allgemein eine Aufgabe lösen, die besonders für Aufnahme von sehr nahen Objekten wichtig ist.

Aufgabe.

Für eine gegebene Objektentfernung q (Refraktion des Auges S_1 gleich $R = \frac{1}{q}$) soll eine vorgeschriebene Tiefenstrecke S zur scharfen Abbildung gelangen und bei der Aufnahme eine vorgeschriebene Helligkeit H herrschen, während das Photogramm aus einer Entfernung $l = \frac{1}{L}$ zu betrachten ist. Wie groß muß die Brechkraft des Objektives sein und welche nachträgliche Vergrößerung muß man anwenden?

Lösung.

Aus der quadratischen Gleichung (46) erhält man für T_v, wenn man noch $S = \frac{1}{\sigma}$ setzt:

$$T_v = -\sigma + \sqrt{\sigma^2 + R^2} \tag{55a}$$

alsdann liefert Gleichung (42) den Wert von ϱ

$$\varrho = \frac{0{,}0002}{-\sigma + \sqrt{\sigma^2 + R^2}}. \tag{56}$$

Aus Gleichung (39) folgt ferner für die nachträgliche Vergrößerung:

$$m = \frac{\sqrt{H} \cdot (-\sigma + \sqrt{\sigma^2 + R^2})}{0{,}02\, L}, \tag{57}$$

während sich für die Brechkraft D aus Gleichung (35)

$$D = \sqrt{H} \cdot \frac{(-\sigma + \sqrt{\sigma^2 + R^2})}{0{,}02} + \frac{R}{B} \tag{58}$$

ergibt. Die Größe B, die das Vergrößerungsverhältnis in den Pupillen darstellt, hängt lediglich von der Stellung, nicht von der Größe der Blende ab. Über die Größe ϱ kann man in diesem Falle von vornherein nicht verfügen; je nach der Wahl von σ und R ist zu beurteilen, inwieweit man der ersten Forderung der naturgetreuen Abbildung entspricht.

§ 10. Scheinbare Widersprüche zwischen der alten und neuen Anschauungsweise.

Die außerordentlich einfachen und doch ganz allgemeingültigen Beziehungen, wie sie durch die Lehre der naturgetreuen photo-

graphischen Abbildung aufgedeckt sind, können den Eindruck erwecken, als ob die in den §§ 1 bis 5 gegebene Darstellung damit in Widerspruch stehe. Wie wir soeben, Gleichung (43), sahen, ist z. B. die dioptrische Tiefe lediglich von der absoluten Öffnung des Objektives abhängig. Betrachten wir noch einmal Tabelle A, so kann es auffallend erscheinen, daß dort die Tiefe T bei unveränderter absoluter Öffnung (E. P.) von der Blendenstellung abhängig erscheint. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich leicht lösen:

Die Tabelle A ist nicht unter dem Gesichtspunkte der naturgetreuen Abbildung abgeleitet; wir können sie aber nachträglich, insbesondere mit Bezug auf den zweiten Grundsatz (§ 6) unter diesem Gesichtspunkte betrachten. Die naturgetreue Abbildung verlangt, daß das das Photogramm betrachtende Auge ein ebensolches Netzhautbild erhalten soll wie ein Auge, das sich an der Stelle des E. P. befindet. Da bei den durch die Tabelle A vorgestellten photographischen Aufnahmen Bild und Objekt gleich groß sind, so folgt daraus ohne weiteres, daß in der Grundgleichung (35) $L = R$ zu setzen ist, wodurch diese Gleichung wird, da nachträgliche Vergrößerung ausgeschlossen sein soll:

$$D = R\left(1 + \frac{1}{B}\right).$$

Mit Bezug auf die Tabelle A ist noch $D = \frac{1}{\varphi}$ und $R = \frac{1}{q}$ zu setzen. Die letztere Gleichung wird dann für $\varphi = 20$ cm:

$$q = 20\left(1 + \frac{1}{B}\right)$$

eine Beziehung, die tatsächlich für jede Horizontalreihe der Tabelle A gültig ist. Um naturgetreue Bilder zu sehen, müßte also das betrachtende Auge S_{II} für die Aufnahme, gemäß der ersten Vertikalreihe der Tabelle A, um 40 cm, für die zweite um 39 cm usw., für die sechste um 20 cm usw. vom Photogramm entfernt sein. Bei der Berechnung der Tabelle A haben wir, der älteren Auffassung über die photographische Tiefe uns anschließend, bei sämtlichen Aufnahmen (d. h. für alle Vertikalreihen der Tabelle A) die noch zulässigen Zerstreuungskreise von gleicher Größe ($z_0 = {}^1/_{20}$ mm) angenommen. Es ist nun klar, daß, wenn ich zwei Photogramme desselben Gegenstandes mit demselben Maßstab der Vergrößerung und mit ein und demselben Wert für den noch zulässigen Zerstreuungskreis einmal aus 40 cm (Reihe 1), das andere Mal z. B. aus 20 cm (Reihe 6) betrachte, im letzteren Falle die Tiefenwirkung

anders sein wird als im ersteren. Denn im letzteren Falle erhält das betrachtende Auge S_{II} ja etwa doppelt so große Netzhautbilder der Zerstreuungskreise und die letzteren erreichen dadurch früher eine unzulässige Größe. Die Annahme gemäß einer verbreiteten Ansicht, Zerstreuungskreise von konstanter Größe für Aufnahmen unter ganz verschiedenen Bedingungen zuzulassen, ist nicht zutreffend. Die Größe der noch zulässigen Zerstreuungskreise muß eben nach der in § 8 angegebenen Methode bestimmt werden. Hierin liegt auch der Grund der Abweichung der Tabelle A von den Forderungen der naturgetreuen Abbildung. Ganz Analoges gilt von den Tabellen C_1 und C_2.

Wir wollen hier noch auf die ältere Regel der photographischen Optik eingehen, daß man, um richtige Perspektive zu erhalten, ein Photogramm aus einer Entfernung gleich der Brennweite des Aufnahmeobjektives betrachten soll. Der richtige Betrachtungsabstand l ergibt sich aus Gleichung (37) zu

$$l = \frac{m}{\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q \cdot B}}.$$

Für $q = \infty$ und $m = 1$ liefert diese Gleichung allerdings

$$l = \varphi.$$

Jene ältere Regel ist also nur richtig, wenn

1. keine nachträgliche Vergrößerung stattgefunden hat,
2. das Objektiv auf Unendlich eingestellt war.

Anmerkungen.

1) Von der Darstellung der Helligkeit punktförmiger Objekte sehen wir hier ab, da sie für die Kunstphotographie ohne Bedeutung ist.

2) Die Ludolphsche Zahl Π ist hier in die Konstante c mit hineingenommen und die vordere Brennweite des Systems anstatt f mit φ bezeichnet.

3) Man erhält diese Gleichung z. B. durch eine einfache Transformation aus der ersten der Gleichungen 11 auf Seite 11 der „Grundgesetze", indem man den in der vorliegenden Abhandlung gewählten Bezeichnungen entsprechend die Größen Q_0 und Q durch Q und Q_1 erfolgt und die Beziehungen $Q = \frac{\varrho^2}{q}$, $Q_1 = \frac{\varrho^2}{q_1}$ und $\Delta = \varrho \cdot \varrho' D = \frac{\varrho \cdot \varrho'}{\varphi}$ berücksichtigt.

(Eingegangen am 29. November 1910.)

Wie entsteht das „Weiß“ auf Dr. Lumières Autochromplatten?

Von

A. Forster.

Mit 1 Figur und 1 Tafel.

Die Lumièresche Autochromplatte beruht bekanntlich auf dem Prinzip, daß alle Farben aus den drei Grundfarben: Rot, Grün, Blau zusammengesetzt werden können. Vor der lichtempfindlichen Schicht der Autochromplatte befindet sich das Farbenraster, bestehend aus minimalen orange, grün und blauviolett gefärbten Stärkekörnchen.

Die Mischung dieser drei Farben soll „Weiß“ erzeugen; in Wirklichkeit erscheint das unveränderte Farbenraster, wie man dasselbe durch Fixieren einer dem Lichte nicht exponierten Autochromplatte erhält, grau, mit einem Stich ins Rötliche.

Die Platten werden verkehrt in das Chassis eingelegt, so daß die vom farbigen Objekt kommenden Strahlen zuerst das Farbenraster passieren müssen, ehe sie zur Bromsilberschicht gelangen.

Fällt man z. B. auf eine bestimmte Stelle rotes Licht, so wird dieses durch orange Körnchen gut, durch die blauvioletten Körnchen teilweise und durch die grünen Körnchen gar nicht durchgelassen. Folglich werden die hinter den orangen und blauvioletten Körnchen liegenden Bromsilbermoleküle vom Lichte erreicht und in ihrem chemischen Zusammenhange gelockert — während die Bromsilbermoleküle, welche hinter den grünen Körnchen liegen, kein Licht erhalten und unverändert bleiben.

Eine erste Entwicklung gibt also eine Reduktion des Bromsilbers hinter den orange und blauvioletten Körnchen zu metallischem Silber.

Wird die Platte nach der ersten Entwicklung in Natriumthiosulfatlösung fixiert, so löst sich das hinter den grünen Körnchen befindliche unveränderte Bromsilber auf, während das hinter den orange und blauvioletten Körnchen befindliche reduzierte Silber nicht gelöst wird. Das schwarze, undurchsichtige Silber obturiert also die orangen und teilweise die blauvioletten Körnchen, während die vom Bromsilber befreiten grünen Körnchen durchsichtig bleiben. Betrachtet man die Platte im durchfallenden weißen Licht, so werden die vom roten Licht getroffenen Stellen in der zu Rot komplementären Farbe, d. h. Blaugrün erscheinen. Das gleiche gilt

für alle übrigen Farben. Eine erste Entwicklung würde also ein Bild ergeben mit blaugrünen Rosen, roten Wiesen, gelbem Himmel — ein Farbeneffekt, der nur modernen Malern Freude machen dürfte.

Die Brüder Lumière haben nun ein ebenso einfaches als geniales Verfahren erfunden, um die richtige Farbe zu erhalten.

Das durch die erste Entwicklung hinter den orangen und blauvioletten Körnchen ausgeschiedene, undurchsichtige Silber wird in einer saueren Kaliumpermanganatlösung aufgelöst, so daß auf der Platte nur hinter den grünen Körnchen das unveränderte Bromsilber zurückbleibt. Nun wird die Platte einer zweiten Entwicklung unterworfen, welche das Bromsilber in schwarzes undurchsichtiges Silber verwandelt. Hierdurch werden also die grünen Körnchen undurchsichtig, während die orangen und teilweise die blauvioletten Körnchen durchsichtig werden. Orange mit etwas Blauviolett aber gibt ein schönes leuchtendes Rot.

Was muß nun geschehen, wenn ein weißer Gegenstand photographiert wird?

Offenbar werden dann bei der ersten Entwicklung alle Bromsilbermoleküle, sowohl hinter den orangen, als den grünen und den blauvioletten Körnchen zu Silber reduziert. In der saueren Permanganatlösung wird alles Silber aufgelöst; es bleibt also nichts übrig, was in der zweiten Entwicklung reduziert werden könnte! — an den Stellen, auf welche weißes Licht gewirkt hat, muß demnach das reine, unveränderte, rötlich-graue Raster übrig bleiben.

Und doch erscheinen solche Stellen im Bild — meist — nicht rötlich-grau, sondern ausgesprochen weiß bis glänzend schneeweiß!

Bei Porträtaufnahmen kommen z. B. weiße Handschuhe, aber auch große Flächen, wie weiße Kleider, in tadellosem Weiß — nicht aber in der grau-rötlichen Farbe des Filters.

Wie erklärt sich diese merkwürdige Tatsache? Die Lösung dieser Frage bildet den Gegenstand vorliegender Untersuchung.

1. Entsteht das „Weiß“ durch Kontrastwirkung?

Die allgemeine Ansicht — so weit mir dieselbe aus Fachschriften bekannt ist — geht dahin, daß das „Weiß“ eine Kontrasterscheinung sei. Die weißen Stellen im Bild sollen nur deshalb

weiß — und nicht rötlich-grau wie das unveränderte Raster — erscheinen, weil sie neben lebhaft gefärbten Stellen liegen und weil im Bild kein ungeschwächtes Weiß vorkommt.

Um diese Erklärung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, habe ich folgende Versuche gemacht:

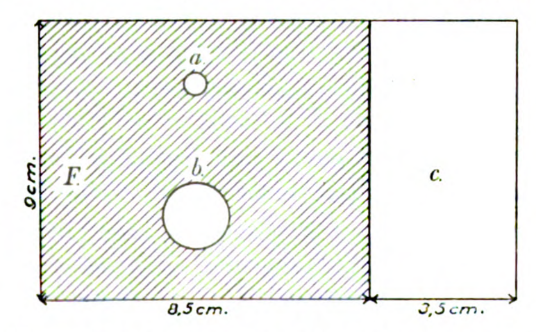
1. Eine Autochromplatte, Format 9 : 12, wurde im Dunkel der Schachtel entnommen und ohne Belichtung in das saure Fixierbad gelegt. Nach dem Waschen und Trocknen erhielt man so das unveränderte Raster; es zeigte die bekannte rötlich-graue Farbe.

2. Durchsichtige Glasplatten im Format 9 : 12 wurden mit intensiv gefärbten Gelatinefolien in folgender Weise belegt:

Die farbige Gelatinefolie *F* in Figur 1 war 8,5 cm breit und 9 cm hoch. In dieselbe wurden ferner mit einem Durchschlag zwei kreisrunde Löcher von 0,6 cm, resp. 1,7 cm Durchmesser gemacht. Auf die so belegte Glasplatte wurde noch ein gleichgroßes farbloses Schutzglas befestigt. Man erhielt so ein intensiv gefärbtes Feld, *F*, mit zwei ungleich großen farblosen runden Öffnungen und einem noch größeren farblosen, rechteckigen Feld.

Die Flächen hatten folgende Größen:

1. Das kleine runde Feld *a* = 0,28 qcm.
2. Das größere runde Feld *b* = 2,27 qcm.
3. Das große rechteckige Feld *c* = 31,50 qcm.
4. Die intensiv gefärbte Fläche *F* = 73,95 qcm.



Die so in verschiedenen intensiven Farben hergestellten Platten legte man der Reihe nach auf das vorhin erwähnte Lumièresche Raster und betrachtete nun das Ganze im durchfallenden Licht. Offenbar sollte man so denselben Eindruck erhalten, den eine intensiv gefärbte Autochromphotographie mit zwei runden und einer rechteckigen weißen Fläche hätte hervorbringen müssen. Auch hier fehlte das ungeschwächte, weiße Vergleichslicht. Die drei Öffnungen

hätten also „weiß" auf farbigem Grunde erscheinen müssen, sofern eine Kontrasterscheinung vorliegt. Dazu hätte die kleinste Fläche *a* das glänzendste Weiß zeigen müssen.

Hier die Resultate der Beobachtung:

Farbe der Gelatinefolie:	Die ausgesparten Öffnungen erscheinen:
intensives, leuchtendes Rot . . .	rötlich-grau, in ganz unveränderter Rasterfarbe,
intensives, leuchtendes Orange .	ebenso,
intensives, helles Gelb	„
intensives, helles Grün	„
intensives, helles Blau	„
intensives, dunkles Blau	„
intensives, dunkles Violett . . .	„
schwarzes Papier	„

Wenn man nach etwas längerem Fixieren die Augenachsen ein wenig schwanken ließ, so zeigten die rötlich-grauen Ausschnitte — infolge der bekannten Ermüdungserscheinung — einen leichten Stich in die Komplementärfarbe der Gelatinefolie. „Weiß" erschienen die Ausschnitte niemals.

Legte man dagegen den Ausschnitt einer farbigen Gelatineplatte auf eine weiße Stelle einer Autochromphotographie, z. B. auf das weiße Kleid in einem Damenporträt, so erschien jetzt der Ausschnitt nicht rötlich-grau, sondern wirklich weiß.

Hieraus folgt: Durch Kontrastwirkung läßt sich das „Weiß" auf den Autochromphotographien nicht erklären.

2. Entsteht das „Weiß" durch eine objektive Veränderung der Bromsilberschicht, hervorgebracht durch weiße Belichtung?

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine photometrische und eine mikroskopische Vergleichung des unveränderten Rasters mit einer weißen Stelle auf einigen Autochromphotographien vorgenommen.

a) Photometrische Bestimmung des Durchlässigkeitskoeffizienten für weißes Licht.

Auf einer optischen Bank waren in dunklen Blechkästen, in deren einer Wand eine runde Öffnung von 5 mm Durchmesser angebracht war, zwei ungefähr gleichstarke Lichtquellen *A* und *B* aufgestellt. Zwischen beiden Kästen befand sich, auf einer Teilung

verschiebbar, der Lummer-Brodhunsche Photometerkopf. Beide Seiten desselben wurden also durch das Licht, welches aus den 5 mm weiten Öffnungen ausstrahlte, beleuchtet. Zunächst wurde die Intensität der Beleuchtung durch die Quella $A = 1$ gesetzt und durch Verschieben des Photometerkopfes bis zum Verschwinden des Fleckes die Helligkeit der Beleuchtung durch die Quelle B bei freier Strahlung gemessen. Dann brachte man, mittels einer Klammer, vor die Ausstrahlungsöffnung von B das unveränderte Lumièresche Raster, so daß das Licht von B, ehe es zum Photometerkopf gelangte, das Raster passieren mußte und dadurch geschwächt wurde. Nun wurde der Photometerkopf wieder bis zum Verschwinden des Fleckes verschoben und aus den entsprechenden Ablesungen berechnet, wieviel Prozente weißes Licht durch das Raster durchgelassen werden. Folgendes Beispiel möge das Verfahren erläutern; es wurde gemessen:

R_A = Entfernung der Lichtquelle A vom Photometerkopf = 33,26 cm

R_B = Entfernung der Lichtquelle B vom Photometerkopf = 36,74 cm

$$\frac{\text{Intensität der Quelle } B}{\text{Intensität der Quelle } A} = \frac{36{,}74^2}{33{,}26^2} = 1{,}2202.$$

Nun brachte man vor die Öffnung von B das unveränderte Raster; die Einstellung war nun:

$$R_A = 51{,}72 \text{ cm},$$
$$R_B = 18{,}28 \text{ cm}.$$

$$\frac{\text{Intensität aus der Quelle } A}{\text{Intensität aus der Quelle } B} = \frac{18{,}28^2}{51{,}72^2} = 0{,}12492.$$

Hieraus: Durchlässigkeit des Filters für weißes Licht in Prozenten:

$$D = \frac{0{,}12492 \cdot 100}{1{,}2202} = 10{,}24\,^0/_0,$$

d. h., das unveränderte Raster dieser Lumière-Platte ließ 10,24 $^0/_0$ des weißen Lichtes durch.

Nun brachte man, mittels einer Klammer, vor die Ausstrahlungsöffnung von B eine „weiße" Stelle auf einer Autochromphotographie (weißes Kleid auf einem Damenporträt). Die Einstellungen waren nun so:

$$R_A = 14{,}08 \text{ cm},$$
$$R_B = 55{,}92 \text{ cm}.$$

Hieraus:

$$\frac{\text{Intensität aus der Quelle } B}{\text{Intensität aus der Quelle } A} = \frac{14{,}08^2}{55{,}92^2} = 0{,}063397.$$

Durchlässigkeit dieser „weißen" Stelle der Autochromphotographie:

$$D = \frac{0{,}063397 \cdot 100}{1{,}2202} = 5{,}196\,\%.$$

Trotzdem daß die Stelle schön „weiß" erschien, ließ sie viel weniger Licht durch als das unveränderte Raster.

Über die Genauigkeit der Messung geben die folgenden Originalablesungen Auskunft.

1. Autochromphotographie. Damenporträt (weiße Bluse). Die Platte wurde entzwei geschnitten; auf der einen Hälfte wurde der Silberniederschlag, der das Bild erzeugt, mit saurer Kaliumpermanganatlösung entfernt, so daß das unveränderte Raster übrig blieb. Nach Waschen und Trocknen wurde der prozentische Durchlässigkeitskoeffizient gemessen und gefunden:

R_A	R_B	$\frac{\text{Helligkeit von } B}{\text{Helligkeit von } A}$	Δ-Diff. mit dem Mittel	Δ^2
33,2	36,8	1,2286	0,0084	0,00007056
33,3	36,7	1,2146	— 0,0056	0,00003136
33,3	36,7	1,2146	— 0,0056	0,00003136
33,2	36,8	1,2286	0,0084	0,00007056
33,3	36,7	1,2146	— 0,0056	0,00003136
33,26	36,74	1,2202		$\Sigma\Delta^2$ = 0,00023520

Wahrscheinlicher Fehler der Messung:

$$\pm\, 0{,}67 \sqrt{\frac{0{,}0002352}{20}} = \pm\, 0{,}00298\,.$$

Also:

$$\frac{\text{Intensität der Quelle } B}{\text{Intensität der Quelle } A} = 1{,}2202 \pm 0{,}00298\,.$$

Vor *B* wurde die Hälfte der Platte befestigt, auf welcher der Silberniederschlag durch saure Kaliumpermanganatlösung entfernt war, so daß das Licht durch das unveränderte Raster der Platte hindurch gehen mußte, ehe es zum Photometer gelangte. Die Einstellungen waren nun:

R_A	R_B	Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht	$\varDelta$	$\varDelta^2$
51,8	18,2	10,12 %	− 0,12	0,0144
51,6	18,4	10,42 %	+ 0,18	0,0324
51,8	18,2	10,12 %	− 0,12	0,0144
51,7	18,3	10,27 %	+ 0,03	0,0009
51,7	18,3	10,27 %	+ 0,03	0,0009
51,72	18,28	10,24 %		$\Sigma \varDelta^2 = 0{,}0630$

Durchlässigkeit des unveränderten Rasters = 10,24 % ± 0,038 %.

Jetzt befestigte man vor der Ausstrahlungsöffnung von *B* den Teil der Platte, auf welchem das weiße Kleid abgebildet war, d. h. also, eine Stelle des Bildes, welche wirklich „weiß“ erschien.

Die Ablesungen waren die folgenden:

R_A	R_B	Durchlässigkeit einer „weißen“ Stelle für weißes Licht	$\varDelta$	$\varDelta^2$
55,9	14,1	5,21 %	0,01	0,0001
56,2	13,8	4,94 %	− 0,28	0,0676
55,8	14,2	5,31 %	0,11	0,0121
55,9	14,1	5,21 %	0,01	0,0001
55,8	14,2	5,31 %	0,11	0,0121
55,92	14,08	5,20 %		$\Sigma \varDelta^2 = 0{,}0920$

Durchlässigkeit der „weißen“ Stelle = 5,20 % ± 0,045 %.

2. Autochromphotographie. (Damenporträt, weißes Kleid.) Das „Weiß“ war ausgesprochen, aber weniger glänzend als auf Platte Nr. 1.

Verhältnis der Strahlungen der Quelle *B* und *A*.

R_A	R_B	$\frac{\text{Helligkeit von } B}{\text{Helligkeit von } A}$	$\varDelta$	$\varDelta^2$
32,3	37,7	1,3623	0,0186	0,00034596
32,5	37,5	1,3314	− 0,0123	0,00015129
32,4	37,6	1,3467	0,0030	0,00000900
32,4	37,6	1,3467	0,0030	0,00000900
32,5	37,5	1,3314	− 0,0123	0,00015129
32,42	37,58	1,3437		$\Sigma \varDelta^2 = 0{,}00066654$

$$\frac{\text{Intensität der Strahlung aus } B}{\text{Intensität der Strahlung aus } A} = 1{,}3437 \pm 0{,}00387\,.$$

Das unveränderte Raster vor der Ausstrahlungs-öffnung von B.

R_A	R_B	Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht	Δ	Δ^2
51,2	18,8	10,03 %	0,08	0,0064
51,3	18,7	9,89 %	− 0,06	0,0036
51,3	18,7	9,89 %	− 0,06	0,0036
51,2	18,8	10,03 %	0,08	0,0064
51,3	18,7	9,89 %	− 0,06	0,0036
51,26	18,74	9,95 %		$\Sigma\Delta^2 = 0{,}0236$

Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht = 9,95 % ± 0,023 %.

Eine „weiße" Stelle vor der Ausstrahlungsöffnung von B.

R_A	R_B	Durchlässigkeit einer „weißen" Stelle für weißes Licht	Δ	Δ^2
57,7	12,3	3,38 %	− 0,14	0,0196
57,3	12,7	3,66 %	0,14	0,0196
57,5	12,5	3,52 %	0,00	0,0000
57,6	12,4	3,45 %	− 0,07	0,0049
57,4	12,9	3,59 %	0,07	0,0049
57,50	12,50	3,52 %		$\Sigma\Delta^2 = 0{,}0490$

Durchlässigkeit der „weißen" Stelle für weißes Licht = 3,52 % ± 0,033 %.

3. Autochromphotographie. (Herrenporträt, blaue Uniform, weiße Handschuhe.)

Die Handschuhe erschienen auf der Photographie „schneeweiß".

Verhältnis der Lichtstrahlung der Quellen A und B wie vorhin = 1,3437 ± 0,00387.

Das unveränderte Raster vor der Ausstrahlungs-öffnung von B.

R_A	R_B	Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht	Δ	Δ^2
50,4	19,6	11,26 %	0,32	0,1024
50,7	19,3	10,78 %	− 0,16	0,0256
50,5	19,5	11,10 %	0,16	0,0256
50,8	19,2	10,63 %	− 0,31	0,0961
50,6	19,4	10,94 %	0,00	0,0000
50,60	19,40	10,94 %		$\Sigma\Delta^2 = 0{,}2497$

Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht = 10,94 % ± 0,075 %.

Die „weiße" Stelle vor der Ausstrahlungsöffnung von *B*.

R_A	R_B	Durchlässigkeit einer „weißen" Stelle für weißes Licht	Δ	Δ^2
52,8	17,2	7,90 %	0,07	0,0049
53,0	17,0	7,66 %	− 0,17	0,0289
52,8	17,2	7,90 %	0,07	0,0049
52,9	17,1	7,78 %	− 0,05	0,0025
52,8	17,2	7,90 %	0,07	0,0049
52,86	17,14	7,83 %		$\Sigma\Delta^2 = 0,0461$

Durchlässigkeit einer „weißen" Stelle für weißes Licht = 7,83 % ± 0,032 %.

Mittelwert aus diesen drei Versuchsreihen.

	Durchlässigkeit für weißes Licht	
	des unveränderten Rasters	einer „weißen" Stelle
Platte Nr. 1 . . .	10,24 %	5,20 %
Platte Nr. 2 . . .	9,95 %	3,52 %
Platte Nr. 3 . . .	10,94 %	7,83 %
Mittel	10,38 %	5,52 %

Es ergibt sich daraus:

Trotzdem die „weißen" Stellen viel heller erscheinen, als das unveränderte Raster, ist ihre Durchlässigkeit für weißes Licht wesentlich kleiner. Es muß also eine objektive Veränderung der Bromsilberschicht vorliegen.

b) Mikroskopische Untersuchung.

Bei mäßiger Vergrößerung (300—500) erkennt man sofort eine auffallende Differenz zwischen dem unveränderten Raster und einer „weißen" Stelle auf einer Autochromphotographie. Das Bild des unveränderten Rasters zeigt die kleinen rundlichen, farbigen Stärkekörnchen mit glatten, durchsichtigen Oberflächen.

Im Bild einer „weißen" Stelle erblickt man auf den farbigen Stärkekörnchen feine Granulationen von ausgeschiedenem schwarzen Silber.

So erklärt sich ohne weiteres die verminderte Durchlässigkeit der „weißen" Stelle gegenüber dem unveränderten Raster, wie sie durch die photometrische Untersuchung nachgewiesen worden ist.

Hierdurch wird nochmals in absolut sicherer Weise die objektive Veränderung der Bromsilberschichte durch die Einwirkung von weißer Belichtung erwiesen.

Dieses durch schwarze Silbergranulationen modifizierte Raster gibt offenbar in der Durchsicht ein viel besseres „Weiß" als das unveränderte Raster, wie dasselbe von der Fabrik hergestellt wird. Das durch die gefärbten Stärkekörnchen zur Bromsilberschichte gelangende weiße Licht verändert offenbar nicht alles Bromsilber, so daß dasselbe bei der ersten Entwicklung vollständig zu Silber reduziert und dann in der sauren Permanganatlösung aufgelöst wird. Wäre dies der Fall, so könnte die zweite Entwicklung keine schwarzen Silbergranulationen ausscheiden, sondern es müßte das rötlich-graue unveränderte Raster übrig bleiben. Es scheint also, als ob durch passende „weiße" Belichtung und die darauffolgenden gewöhnlichen Operationen (1. Entwicklung, Auflösung des ausgeschiedenen Silbers, 2. Entwicklung) ein besseres Raster erzeugt werde, als es die Fabrik zu liefern imstande ist.

Ein letzter zwingender Beweis dafür, daß die genannten Silbergranulationen dem Raster die Eigenschaft erteilen, im durchfallenden Licht „weiß" (und nicht rötlich-grau) zu erscheinen, kann durch folgenden einfachen Versuch erbracht werden.

Man bringe auf eine „weiße Stelle" in einer Autochromphotographie, z. B. auf das Bild der weißen Bluse in einem Damenporträt, einen Tropfen saure Permanganatlösung und wasche nach einigen Minuten den Tropfen im fließenden Wasser ab. Nun zeigt die kleine Stelle, aus welcher die Permanganatlösung die Silbergranulationen aufgelöst hat, im durchfallenden Licht sofort die „rötlich-graue" Farbe des Rasters, während die Umgebung das schöne reine „Weiß" behalten hat!

Ich machte nun auf einer Autochromplatte 9 : 12 die Mikrophotographie a) des unveränderten Rasters, b) einer „weißen" Stelle. Die beiden Aufnahmen wurden auf dieselbe Platte so gemacht, daß jeweilen die eine Hälfte der Aufnahmeplatte durch schwarzes Papier abgedeckt wurde.

Die Vergrößerung auf der Mattscheibe des mikrophotographischen Apparates gemessen war 335.

Man erhielt so dicht nebeneinander die beiden Bilder. Man erkennt auf der Hälfte A. die rundlichen, gefärbten, durchsichtigen Stärkekörnchen des unveränderten Rasters, während die Hälfte B. sehr schön die schwarzen Granulationen des ausgeschiedenen Silbers auf den farbigen Stärkekörnchen zeigt (siehe die Farbendrucktafel).

Damit scheint mir die Titelfrage: Wie entsteht das „Weiß“ auf Dr. Lumières Autochromplatten? beantwortet. Das „Weiß“ entsteht durch Silbergranulationen, hervorgebracht durch „weiße“ Belichtung und die gebräuchliche Entwicklung. Es wird dadurch gewissermaßen ein neues Raster erzeugt, welches ein „besseres Weiß“ gibt als die fabrikmäßig hergestellten Raster.

Damit dieses neue Raster sich bilde, müssen offenbar gewisse Bedingungen bei der photographischen Aufnahme und der Entwicklung erfüllt sein, denn nicht immer erhält man von einem „weißen Gegenstand“ ein „weißes Bild“.

Schönes bis schneeweißes „Weiß“ erhielt ich immer bei Porträtaufnahmen unter folgenden Umständen:

Aufnahmeobjekte: Weiße Kleider, weiße Blusen, weiße Blumen, weiße Handschuhe usw. auf Porträtaufnahmen.

Objektiv: Steinheil Antiplanet; Blende F./9.

Ort der Aufnahme: Im Freien, unter einem vorspringenden Dach, vor einem dunkelroten Hintergrundtuch auf der Nordseite des Gebäudes.

Dauer der Exposition: Je nach Jahres- und Tageszeit, Bewölkung, Format der Platte, Helligkeit der aufzunehmenden Farben 15—35 Sek.

Ebenso erhielt ich gutes „Weiß“ bei der Reproduktion von Autochromphotographien im Lumièreschen Reproduktions-, resp. Kopierapparat. Schlechtes Weiß bis Grau gab dagegen z. B. ein weißer Leinwandhintergrund oder ein weißer Karton, vor welchem farbige Objekte wie Papageien, Schmetterlinge usw. photographiert wurden.

Eine besondere Untersuchung soll zur Aufklärung dieser Verhältnisse angestellt werden.

Bern, Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 11. Januar 1911.)



Untersuchungen über die Spektren des Argons.

Von

Willy Stahl.

„Ein sonderbares Element“ nannten Lord Rayleigh und Professor Ramsay ihr neuentdecktes Argon. Der Zufall hatte seine Entdeckung gewollt, vom Zufall abhängig schien auch vor allem sein spektralanalytisches Verhalten. Nur das eine war, wie Armstrong sagt,[1]) sicher, daß es in der Atmosphäre einen Stoff gibt, der lange übersehen worden ist, einen Stoff, der ganz außergewöhnliche Eigenschaften zeigt. Zwei unter sich verschiedene Spektren fand Crookes,[2]) der zuerst sie genauer untersuchte und ihre Linien bestimmte. Ließ er bei einem Druck von 3 mm einfache Entladung durch die Röhre gehen, so leuchtete sie rot. Wurde der Druck noch vermindert und eine Leydener Flasche in den Stromkreis eingeschaltet, so erstrahlte die Röhre in kräftigem Blau. „Ich habe“, sagt Crookes, „gelegentlich eine Röhre voll Argon in so empfindsamem Zustande gehabt, daß die Farbe, sobald der Stromwender nach der einen Seite gewandt wurde, rot, sobald er nach der anderen Seite gewandt wurde, blau war.“ Die „Unsymmetrie der Induktionsspiralen in bezug auf die Polarität des induzierten Stromes“ oder „jede kleine Unregelmäßigkeit in den metallischen Elektroden der Vakuumröhre“ war also schon imstande, ein gänzlich neues Spektrum hervorzurufen. Crookes schließt seine Arbeit mit den Worten: „Soweit die Spektraluntersuchung entscheiden kann, muß meiner Meinung nach der Ausspruch getan werden, daß Lord Rayleigh und Professor Ramsay (durch die Entdeckung des Argons) ein, wenn nicht zwei Glieder der Familie der Elemente hinzugefügt haben.“ Dies höchst charakteristische spektrale Verhalten des Argons mußte natürlich sehr zu weiteren Untersuchungen anregen. Man suchte, ob man dem Argonspektrum nicht schon früher begegnet sei und fand es in alten Photographien des Luftspektrums.[3]) Jetzt, da man sein Spektrum kannte, tauchte es wiederholt in Quell-

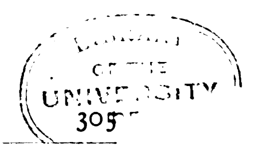
gasen auf.[4]) Aber noch immer harrte die Frage der Entscheidung, ob Argon ein Element oder ein Gemisch zweier Gase sei. Das Auftreten zweier Spektra, deren doppelter Charakter nach Angabe der Entdecker besonders deutlich an den Elektroden sich zeigte, ließ diese auf ein Gasgemisch schließen. Demgegenüber sprachen aber die Untersuchungen über Schmelz- und Siedepunkt, kritische Temperatur und kritischen Druck, sowie das weitere Verhalten weit mehr für eine Einheitlichkeit des Gases.[5])

Die ersten wertvolleren Messungen des Argonspektrums verdanken wir Professor Dr. Kayser.[6]) Er veröffentlicht in seiner Abhandlung sehr genaue Wellenlängenmessungen des „roten" und „blauen" Argonspektrums, wie die Spektren der rot, resp. blau leuchtenden Kapillare der Kürze halber genannt werden, von $\lambda = 2762,11$ bis $\lambda = 7723,4$. Zu gleicher Zeit teilen Eder und Valenta[7]) die Ergebnisse ihrer Spektraluntersuchungen über Argon mit, die beide Spektren in ihrer Gesamtheit umfassen. Es zeigt sich zwischen den Ergebnissen beider Arbeiten im allgemeinen eine große Übereinstimmung. Die Spektren des Argons schienen unveräußerliches Eigentum der Wissenschaft geworden. Doch noch war das spektrale Verhalten des Argongases nicht völlig aufgeklärt. Neben dem blauen und roten Spektrum trat bei den Untersuchungen von Eder und Valenta ein drittes Spektrum auf;[7]) es entstand bei höherem Druck und sehr starker Entladung und ließ die Röhre in weißem Lichte erstrahlen. Die Linien dieses Spektrums waren verbreitert, meist einseitig nach den längeren Wellen hin, einige scharf, andere verschwommen; sie gehörten teilweise dem roten, meist jedoch dem blauen Spektrum an oder auch beiden zusammen. Während die gemeinsamen Linien des weißen und roten Spektrums koinzidierten, waren neben gleichen des blauen einige dieser Linien um $^1/_2$ bis 1 A. nach rot hin verschoben. Sollte sich bei dem einatomigen Edelgas Argon vielleicht die so lange gehegte Vermutung bestätigt finden, daß eine sehr starke kinetische Energie der Molekel und Atome, wie sie von allen uns zu Gebote stehenden Mitteln nur ein starker elektrischer Strom zu erzeugen vermag, auch eine Verschiebung der Linien zur Folge habe? Oder ist es, wie schon so oft, auch in diesem Falle nur eine Täuschung? Aber wenn sich die erste Annahme bestätigte, welch' weitgehende Folgerungen mußten sich daraus ergeben, daß Änderungen der Wellenlänge durch „innere Spektralphänomene" erzeugt werden konnten! Weiter hatte die eingehende Untersuchung der Polspektren

des Argons durch Eder und Valenta zu den alten nur neue, von jenen völlig verschiedene Resultate geliefert, ohne aber sichere Aufklärung zu geben über das spektrale Verhalten des Gases an den Elektroden. Alle diese fraglichen Ergebnisse ließen eine neue Untersuchung der Argonspektren wünschenswert erscheinen, die ich Dank einer gütigen Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rats Prof. Dr. Kayser unternahm.

Ich versuchte nach der von Rayleigh[8]) angegebenen Methode das Argon aus der Luft herzustellen. Ein prächtiger Flammenbogen zwischen den Kohlenelektroden im Innern einer verschlossenen Glaskugel ließ N und O der Luft sich vereinigen zu NO_2, das von Kalilauge absorbiert wurde. Nachdem mehreremal Luft und Sauerstoff zugeführt worden war, war die ganze Kugel mit 60 bis 70%-igem Argon gefüllt. Dieses „Rohargon" wurde dann nach Angabe von Kayser[6]) in einem kleineren anschließenden Gefäß bis zur völligen Reinheit behandelt. Indes, das Spektrum dieses Argongases zeigte sich sehr verunreinigt durch Kohlenoxyd, war also für die Aufnahmen unbrauchbar. Die Verunreinigung rührte offenbar von dem Mißgriff her, daß ich Kohlenstäbe als Elektroden benutzt hatte. Da das Kohlenoxyd nicht zu beseitigen war, hätte ich dieselbe Herstellung mit anderen Elektroden versuchen müssen; doch sah ich davon ab; es wurden mir vom Bonner physikalischen Institut 100 ccm reines Argon, von Hilger bezogen, zur Verfügung gestellt.

Die Form der Geißlerröhren war die gewöhnliche **I**-Form. Die beiden parallelen Teile, die an ihren Enden die Elektroden trugen, waren durch eine Kapillare senkrecht zu ihren Längsrichtungen verbunden. Für die kürzeren Wellenlängen trug die Röhre gegenüber der Kapillare in ihrer Wand ein Quarzfenster. Von den Klagen der früheren Forscher, daß der Gasinhalt in der Röhre sehr schnell abnehme, was ein Glühen der Elektroden und ein Zerspringen der Röhre zur Folge habe, konnte ich nichts bemerken. Ich habe die Röhren, auch die blauen von 2,5 mm, 100 Stunden und noch länger benutzt, ohne daß mir jemals eine entzwei gesprungen sei. Anscheinend haben die dicken Aluminiumelektroden von 5 mm Durchmesser diesen Übelstand nicht aufkommen lassen. Unangenehm bemerkbar machte sich allerdings auch bei meinen Aufnahmen das starke Zerstäuben der Elektroden, „die elektrische Verdampfung", wie sie Crookes nennt. Vor allem die starken Ströme des weißen Spektrums erzeugten bald im Innern einen mächtigen Metallspiegel,



der nach einiger Zeit sogar bis zur Kapillare reichte und den Durchgang des Lichtes verhinderte.

Die Untersuchung der angeblichen Verschiebung gewisser Linien des weißen Spektrums war mein erstes Ziel. $^1/_2$ bis 1 A. sollte nach Eder und Valenta die Verschiebung der Linien betragen. Zur Entscheidung der Frage genügte es, ein Stück des weißen Spektrums zu untersuchen, in dem sich möglichst viele, angeblich verschobene Linien befanden. Am zahlreichsten waren diese im violetten und ultravioletten Teile des Spektrums. Ich wählte das Intervall von $\lambda = 4300,416$ bis $\lambda = 3454,124$. Um eine etwaige Verschiebung einwandfrei nachweisen zu können, benutzte ich möglichst große Dispersion. Allerdings ließ sich dann erwarten, daß die Linien von geringerer Intensität, die nach Angabe von Eder und Valenta die größte Verschiebung, bis zu 1 A., aufwiesen, bei großer Dispersion nicht erschienen. Indes, ein großes Rowlandsches Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch mußte Aufnahmen liefern, die allen Anforderungen genügten. Die Dispersion ist derart, daß auf 50 cm lange Platten etwa 900 A. kommen. Eine Verschiebung der stärkeren Linien um nahezu $^1/_2$ A., wie sie Eder und Valenta mit ihrem kleinen Gitter von 0,75 m Radius erhalten hatten, mußte bei der großen Dispersion auch unverkennbar sein.

Das weiße Spektrum entsteht bei einem Druck von 20 bis 30 mm, sehr starkem Strom mit großen Kondensatoren. Der Druck in der zur Aufnahme verwandten Röhre betrug anfangs 22 mm. Der Strom wurde gegeben von der Sekundärspule eines Ruhmkorffschen Apparates von der Schlagweite 30 cm, dessen Primärspule von einem Batteriestrom von 36 Volt bei 3 Ampère Stromstärke durchflossen wurde. Die Röhre leuchtete alsdann blendend weiß. Das blaue Spektrum bei 2,5 mm Druck erschien am reinsten bei 18 Volt und 3 Ampère.

Die Expositionszeit war für beide Spektra verschieden. Die Linien des blauen Spektrums sind scharf, so daß selbst bei engem Spalt eine zwei- bis dreistündige Expositionszeit genügte, um eine brauchbare Aufnahme zu erhalten. Demgegenüber verlangen die verbreiterten und verschwommenen Linien des weißen Spektrums 10 Stunden Belichtung und mehr. Die Kapillare der Geißlerröhre war senkrecht auf den Spalt gerichtet, um die ganze Lichtsäule auf das Gitter wirken zu lassen. Eine Linse zwischen Röhre und Spalt vereinigte auf letzterem die Strahlen der Lichtquelle zu einem

scharfen Bilde. Zur Bestimmung von λ diente das Spektrum des Eisenbogens, das, auf die Hälfte der Platte photographiert, mit den Spitzen der Linien in das Argonspektrum hineinragte. Als Normalen wählte ich die von Fabry und Buisson.

Um ein einwandfreies Resultat zu erhalten, habe ich mehrere Aufnahmen benutzt. Dieser meiner Arbeit liegen zugrunde zwei Photographien des blauen Spektrums, eine von acht Stunden Belichtungszeit und eine von zwei Stunden, bei der also die sehr starken Linien der ersten Platte als dünne scharfe Linien auftreten und sich daher auf einige Tausendstel A. genau bestimmen lassen. Von dem weißen Spektrum habe ich drei Aufnahmen gemessen. Für die einzelnen Photographien, von denen die beiden ersten mit je einer des blauen Spektrums zusammen gemacht wurden, war das Gitter jedesmal neu justiert. Die Ausmessung ergab eine erfreuliche Übereinstimmung. Die Linien der beiden Platten des blauen Spektrums zeigten nur einen Unterschied von einigen Tausendstel A., während die sehr unscharfen und verbreiterten Linien des weißen Spektrums sich nur auf 0,010 A. genau bestimmen ließen. Wenn man indes bedenkt, daß einige dieser Linien eine Verbreiterung von 3 A. aufweisen und dabei noch sehr verschwommen sind, so läßt sich wohl schwer eine größere Genauigkeit erreichen. Nachfolgende Tabelle enthält die Messungen der einzelnen Spektra in internationalen Einheiten. Im ersten Abschnitt steht das Mittel aus den beiden Aufnahmen vom blauen Spektrum mit der Intensität, in dem folgenden das Mittel aus den drei Photographien des weißen Spektrums und Intensität, der dritte gibt die Verschiebung der Linien nach Eder und Valenta.

Der Unterschied zwischen den beiden Spektren beträgt also im Maximum 0,03 A. Eine Verschiebung der Linien, wie sie Eder und Valenta gefunden, dürfte also nach diesen Resultaten ausgeschlossen sein. Anscheinend haben Eder und Valenta durch die einseitige Verbreiterung der Linien nach Rot hin sich auch verleiten lassen, die ursprüngliche Linie mehr nach der Mitte der verbreiterten zu verlegen und haben so je nach der Eigenschaft der Linie eine mehr oder weniger große Verschiebung der Wellenlänge nach Rot hin erhalten, die bei schwacher Dispersion wohl die von ihnen festgestellte Größe erreichen konnte. Dies würde auch die auffällige Tatsache erklären, „daß die konstant bleibenden Linien fast ausnahmslos ziemlich scharf bleiben; selbst wenn eine Verbreiterung eintritt, ist dieselbe nur eine teilweise; denn es bleibt ein scharfer

Wellenlängen, gemessen in internationalen Einheiten.

Blaues Spektrum λ	Intensität	Weißes Spektrum λ	Intensität	Verschiebung nach Eder u. Valenta	Bemerkungen
3454,124	3				
64,168	2				
66,359	2				
76,789	7	3476,769	1	0,420	
78,231	2				
80,513	1				
90,855	1				
91,268	5				
91,576	8	3491,574	3		
3509,796	5	3509,826	1	0,330	
11,110	1				
14,413	7	14,442	2	0,450	
20,022	4				
21,285	3				
21,971	1				
35,346	4				
45,636	7	45,656	2		von Eder und Valenta im weißen Spektrum nicht angegeben.
45,876	7	45,866	2	0,550	
48,548	4				
		54,340	1		
59,533	9	59,549	2	0,460	
61,047	8	61,033	1	0,300	
65,055	3				
76,627	9	76,647	2	0,470	
81,639	5				
82,374	7	82,390	1	0,250	
88,458	10	88,476	3	0,170	
3605,845	1				
22,192	2				
39,849	2				
50,934	1				
55,305	3				
56,072	1				
60,479	1				
78,302	1				
3717,203	1				
18,245	3				
20,465	1				
29,285	7	3729,278	3		
37,954	3				
63,516	1				
65,306	6				
70,543	1				
80,859	6				
86,344	1				
99,266	1				
3803,229	1				
09,500	2				
26,832	2				
44,731	1				
45,356	1				
50,548	6	3850,546	2		

Fortsetzung.

Blaues Spektrum λ	Intensität	Weißes Spektrum λ	Intensität	Verschiebung nach Eder u. Valenta	Bemerkungen
3868,556	6				
72,141	1				
75,219	2				
80,367	1				
91,352	1				
91,936	3	3891,962	1		
3900,590	1				
11,586	1				
14,727	2				
25,747	2				
28,582	6	3928,588	2		
32,600	4				
44,248	3				
46,140	3				
		48,995	3		
52,726	1				
68,326	3				
79,382	2				
92,007	1				
4013,832	5	4013,860	1		
33,842	1				
35,416	1				
38,758	1				
42,856	4	42,866	1		von Eder u. Valenta im weißen Spektrum nicht angegeben.
		44,415	3		
		46,526	1		
71,960	6				
72,421	2				
76,659	1				
76,959	1				
79,517	2				
80,635	1				
82,332	2				
4103,934	7				
31,753	3				
56,110	1				
58,580	1	4158,619	10		nach Eder u. Valenta im weißen Spektrum von der Intensität 4.
		64,190	1		
78,296	1				
79,331	1				
		81,921	1		
		90,728	2		
		91,034	2		
		98,322	4		
4200,637	1	4200,648	10		nach Eder u. Valenta im weißen Spektrum von der Intensität 3.
01,904	1				
18,670	1				
22,642	1				

Fortsetzung.

Blaues Spektrum λ	Intensität	Weißes Spektrum λ	Intensität	Verschiebung nach Eder u. Valenta	Bemerkungen
4226,968	1				
28,103	4	4228,106	1		
37,199	1				
		59,387	4		
		66,313	3		
66,480	5	66,480	3		
		72,196	4		
77,531	5	77,554	1	0,370	
82,837	2				
		4300,126	3		
4300,416	1				

Kernstrich, während die verschobenen bandartig verschwommen sind".[7]) Auf meinen Aufnahmen ließ sich bei den meisten Linien am Rande noch ein deutlicher Kernstrich erkennen, der über der Verbreiterung gewöhnlich in eine längere Spitze ausgezogen war. Beim ersten Blick ins Auge fallend waren bei den Photographien vom weißen Spektrum die Linien $\lambda = 4158{,}619$ und $\lambda = 4200{,}648$; sie hatten die Intensität 10 und waren um mehr als 3 A. einseitig nach den längeren Wellenlängen hin verbreitert; Eder und Valenta geben sie nur als Linien von der Intensilät 4 resp. 3 an. Was den Zusammenhang des weißen Spektrums mit dem blauen und roten betrifft, so zeigte sich weder das blaue noch das rote bevorzugt, sondern lediglich die Intensität der Linie war bestimmend für ihr Erscheinen im weißen Spektrum. Gegen die Messungen von Kayser und Eder und Valenta weisen meine einen konstanten Unterschied auf, der aber nur daher rührt, daß jene die Rowlandschen Normalen benutzten, ich aber die von Fabry und Buisson zugrunde legte.

Nicht geringere Sorgfalt wandte ich der Untersuchung der Polspektren zu. An der Einheitlichkeit des Argongases zweifelt heute wohl niemand mehr, da in dem spektralen Verhalten des Argons durchaus kein Grund vorhanden ist zu der Annahme, Argon sei ein Gasgemisch — die meisten Elemente geben mehrere Spektra — und die sonstigen Versuche alle für eine Eindeutigkeit sprechen. Aber das spektrale Verhalten des Argons an den Elektroden war noch keineswegs aufgeklärt. Lord Rayleigh und Ramsay schreiben:[8]) „Wenn der Strom durch eine Induktionsspule in einer Richtung durch das Gas geleitet wird, so erscheint das Ende der Kapillarröhre, das

dem positiven Pole zugewandt ist, in röterer, das dem negativen Pole zugewandte Ende in blauer Farbe.“ Sie halten sie für die getrennten Spektren des Gasgemisches; dabei berufen sie sich auf die Angaben Balys, der sagt:[9]) „Wenn ein elektrischer Strom durch eine Mischung zweier Gase geleitet wird, so trennen sie sich, und das eine erscheint in dem negativen Lichte.“ Nutting[10]) findet die Polspektren unter sich und von den Kapillarspektren verschieden. Das Kathodenspektrum des roten Kapillarlichtes scheine im gelben, grünen und blauen Teile des Spektrums bei geringer Dispersion nahezu kontinuierlich; die blau leuchtende Kapillare gebe in dem weiten Teile der Röhre an Anode und Kathode das gleiche besondere Spektrum; in letzterem fehle die blaue Gruppe, aber die gelbe Gruppe des roten Spektrums sei vorhanden. Gegenüber diesen Angaben verdient eigentlich nur die sorgfältige und eingehende Untersuchung der Polspektren durch Eder und Valenta[7]) Berücksichtigung, da die anderen Forscher stets nur von der Farbe der Argonröhre sprechen oder höchstens den allgemeinen Charakter des Spektrums flüchtig erwähnen, „es aber unterlassen, das Glimmlicht an den Elektroden selbst genauer zu untersuchen.“ Nur die Resultate von Eder und Valenta gründen sich in einzig richtiger Weise auf direkte Ausmessungen der Polspektren. „Die Spektren des roten Argonglimmlichtes am positiven und negativen Pole zeigten sich ganz identisch, sowohl bezüglich der Linienzahl, als auch der relativen Intensität der Linien. Auch die beiden Polspektren des blauen Argonlichtes (mit Leydener Flaschen) waren unter sich identisch.“ Auffällig erscheint es, daß das rote Kapillarlicht nach Angabe von Eder und Valenta an den Elektroden ein bläuliches Glimmlicht, das blaue Kapillarlicht ein rötliches Glimmlicht hervorrufen soll. Das blaue Glimmlichtspektrum der rotleuchtenden Kapillare enthalten alle Haupt- und Mittellinien des blauen Kapillarlichtes neben einigen meist schwächeren Linien des roten Kapillarspektrums, so daß das Spektrum mehr dem blauen gleiche. Umgekehrt verhält es sich beim roten Glimmlicht der blau leuchtenden Kapillare: die stärkeren Linien des roten Kapillarlichtes — es könnte dazu wohl auch die von Nutting beobachtete „gelbe Gruppe des roten Spektrums“ gehören — sind gemischt mit einigen Linien des blauen. Die überwiegende Helligkeit der ersteren gibt dem Spektrum mehr das Aussehen des roten Kapillarspektrums.

Ich versuchte also unter möglichst gleichen Bedingungen wie Eder und Valenta (2 mm Druck und Leydener Flasche) die Auf-

nahmen zu wiederholen. Die Röhre zeigte bei jeder Stromstärke an Anode und Kathode aber stets ein gleiches blaues Büschellicht, ähnlich dem in der Kapillare, in dem weiteren Teile der Röhre an Intensität abnehmend. Eine Aufnahme am großen Gitter war natürlich bei der sehr großen Lichtschwäche, wie sie ja auch aus den Angaben der früheren Forscher schon bekannt, völlig aussichtslos. Nach zehnstündiger Belichtung erhielt ich am kleinen Gitter (1 m Krümmungsradius, 16000 Linien pro inch) von Anode und Kathode brauchbare Aufnahmen. Sie stimmten unter sich und mit dem blauen Kapillarspektrum völlig überein. Die verschiedenen Resultate und die lange Streitfrage über die Eigenschaften der Polspektren dürften wohl alle ihre Erklärung darin finden, daß die verschiedenen Bedingungen des Druckes und der elektrischen Erregung an den Elektroden bald die eine, bald die andere Komponente, je nach Gunst oder Ungunst, in ihrer charakteristischen Eigenschaft als rotes oder blaues Spektrum hervortreten lassen und entsprechende Spektren erzeugen. Von einem gänzlich neuen Spektrum aber kann keine Rede sein. Ein Ausmessen dieser Linien des blauen Spektrums, deren Wellenlängen bei großer Dispersion aufs genaueste bestimmt worden waren, schien bei dieser kleinen Dispersion nutzlos.

Dagegen habe ich die Linien im roten Teile des blauen Spektrums gemessen, die bisher nur okular bestimmt worden waren und große Unterschiede zeigten. Zu erwähnen wären hier die Arbeiten von Crookes,[2]) Kayser[6]) und Runge und Paschen[11]). Da das Licht der Polspektren sehr schwach ist, so war eine lange Expositionszeit nötig. Nach sechsstündiger Belichtung erschienen die wenigen Linien des blauen Spektrums in seltener Schärfe, so daß sie sich auch bei der kleinen Dispersion des kleinen Gitters (1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch) sehr genau bestimmen ließen. Folgende Tabelle enthält die Wellenlänge in internationalen

Blaues Argonspektrum.

λ	Intensität	Messungen von Kayser	Messungen von Runge u. Paschen
6114,82	3	6114,1	6115,05
6172,19	2	6172,3	6172,7
6638,28	1	6638,6	6638,7
6639,79	1		6640,5
6643,83	3	6644,2	6644,3
6684,36	1	6684,2	6684,95

Einheiten gemessen. Zum Vergleiche sind daneben die Messungen von Kayser und Runge und Paschen nach Rowlandschen Normalen angegeben.

Im allgemeinen stimmen meine Messungen also besser mit denen von Kayser überein. Überdies erwähnen Runge und Paschen ausdrücklich, daß diese Linien des blauen Spektrums nicht genau gemessen worden seien. Gegen die Messungen von Crookes ergeben meine Bestimmungen oft einen Unterschied von einigen A.

Literatur.

1) Chem. News. **71.** 1895.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie. **XVI.** 369. 1895.

3) Newall, Chem. News. **71.** 1895. — Neovius, Wied. Annal. **66.** 1898.

4) H. Kayser, Chem. News. **72.** 1895. — Bouchard, C. R. **121.** 1895. — Ch. Moureu, C. R. **121.** 1895. — Bamberger, Rep. Brit. Ass. 1896. — Nasini, Anderlini u. Salvadori, Mem. Accad. Lincei. (5) **2.** 1895. — Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **60.** 1896.

5) Zeitschr. f. phys. Chemie. **XVI.** 360. 1895.

6) H. Kayser, Berl. Ber. 1896.

7) J. M. Eder u. E. Valenta, Wien. Ber. **104.**

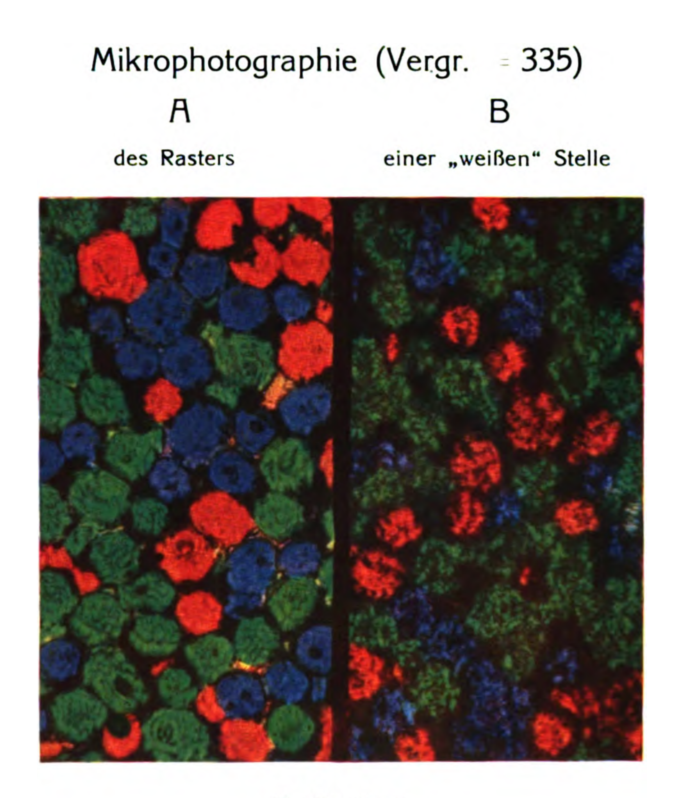
8) Lord Rayleigh, Nat. **52.** 1895.

9) Proc. Phys. Soc. 1893.

10) P. G. Nutting, Astroph. Journ. **19.** 1904.

11) C. Runge u. F. Paschen, Astroph. Journ. **8.** 1898.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



A. Forster.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 10.

Studien über die Detailwiedergabe in der Photographie.

Von

E. Goldberg (Leipzig).

Mit 4 Figuren.

1. Apparate zur Ermittelung der Detailwiedergabe.

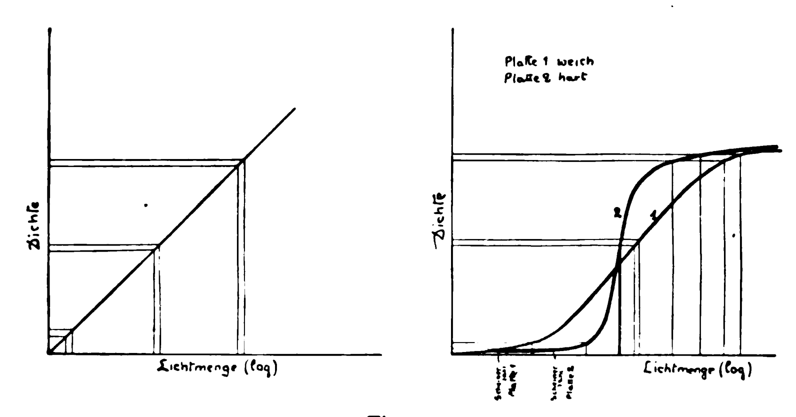
Wird ein neues Reproduktionsverfahren erfunden oder eine neue Platten- oder Papiersorte auf den Markt gebracht, so wird in den Berichten oder Gutachten darüber immer das Detailreichtum oder manchmal auch die Detaillosigkeit der damit erzielten Bilder hervorgehoben. Öfters findet man dabei, daß z. B. den Mitteltönen großes Detailreichtum zuerkannt wird, während die Lichter oder die Schatten als gänzlich detaillos bezeichnet werden. Um die Güte dieser Detailwiedergabe bestimmen zu können, wird heute rein empirisch verfahren. Es wird irgendeine Photographie, die nach der Meinung des Untersuchenden sehr detailreich ist, mit dem betreffenden Verfahren reproduziert und das Ergebnis mit dem Original verglichen. Daß dieses Verfahren durchaus unzuverlässig ist, zeigt am besten die Tatsache, daß einzelne Versuche, die mit verschiedenen Originalen gemacht sind, selten übereinstimmen und daß das Ergebnis des Vergleichs sehr stark von der Aufmerksamkeit des Beobachters abhängt. Aus diesen Gründen wäre es wichtig, irgendeine Möglichkeit zu haben, die Detailwiedergabe einwandfrei in Zahlen auszudrücken. Da, wie oben erwähnt, die Details in verschiedenen Tönen verschieden gut sein können, so kann die Wiedergabe derselben nicht durch eine Zahl ausgedrückt werden, sondern es müßte eine Reihe von Zahlen gegeben werden, die sich auf ganz bestimmte Bezirke der Halbtöne beziehen. Bevor wir zur Lösung dieser scheinbar sehr schwierigen Aufgabe schreiten, müssen wir den Begriff eines Details genau klar legen. Jedes beliebige Bild besteht aus einer großen Reihe von Einzelheiten, die sich entweder

durch die Farbe oder durch die Helligkeit voneinander unterscheiden. Liegen diese einzelnen Stellen des Bildes dicht nebeneinander, so bezeichnen wir sie als Detail des Bildes. Man kann drei verschiedene Arten der Details unterscheiden: Größendetails, Farbendetails, Helligkeitsdetails. Als Größendetails kann man z. B. die einzelnen Ziegel eines entfernten Hauses in der Photographie betrachten. Sie können sich sehr stark in der Farbe oder in der Helligkeit von dem dazwischenliegenden Mörtel unterscheiden und müssen doch als feine Details gelten, da das Auge sie im Bilde infolge ihrer Kleinheit kaum voneinander unterscheiden kann. Die Wiedergabe solcher Details hängt (abgesehen von der optischen Ausrüstung) von der Art des Kornes der Schicht ab undwird als Auflösungsvermögen der photographischen Schicht bezeichnet.[1])

Farbendetails sind z. B. die feinen Farbeneffekte in manchen orientalischen Teppichen. Die einzelnen Stellen können gleiche Helligkeit haben, unterscheiden sich aber in der Farbe. Die Wiedergabe dieser Farbendetails wird ausschließlich durch Anwendung richtig farbenempfindlicher Platten und entsprechender Aufnahmefilter erzielt, hängt also mit dem Reproduktions- oder Kopierverfahren gar nicht zusammen, so lange es sich um einfarbige Reproduktionen und Photographien handelt. — Die Helligkeitsdetails sind für die Beurteilung des Verfahrens oder des Materials die wichtigsten. Als Beispiel von diesen sollen Wolkendetails, die doch so verschieden gut durch die von den verschiedenen Reproduktionsverfahren wiedergegeben werden, angeführt werden. Alle einfarbigen Vorlagen und Zeichnungen bestehen ausschließlich aus Helligkeitsdetails und deshalb hat die Güte der Wiedergabe derselben besondere Wichtigkeit für die Reproduktionstechnik und wird in der Praxis glattweg als „Detail" bezeichnet. Wir beschränken uns im folgenden auf das Studium dieser Helligkeitsdetails. Den Begriff eines Details (Helligkeitsdetails) haben wir also folgendermaßen festgelegt: Ein Detail ist ein feiner Unterschied in der Helligkeit zweier nebeneinander liegender Stellen des Bildes.

Ein Detail im Bilde kann erfahrungsgemäß nur dann bemerkt werden, falls der ihn darstellende Dichteunterschied größer als 0,005 bis 0,01 ist. Diese Zahl entspricht der Unterschiedesschwelle des Auges. Ist die Neigung der charakteristischen Kurve an der betreffenden Stelle gleich 45°, so werden alle im photographierten Bilde oder Naturausschnitt sichtbaren Details auch im Negativ sichtbar sein, die Platte ist also ideal in bezug auf die Detailwieder-

gabe. Sämtliche bekannten Platten haben aber eine **S**-förmige Kurve. Bei allen solchen Platten ist die Steilheit der Kurve in den Lichtern und in den Schatten geringer als 45°; einem Unterschied des Logarithmus der Beleuchtung von 0,01 entspricht also hier ein Dichteunterschied, der kleiner ist als dieser Wert der Unterschiedsschwelle, mit anderen Worten: in den Lichtern und den tiefen Schatten werden feine Details unterdrückt. Bei sehr hart entwickelten Platten kommt es vor, daß die Kurve in den Mitteltönen noch steiler ist, als 45°; in diesen Tönen können also im Negativ solche Details auftreten, die im Original unsichtbar waren. Diese Verhältnisse sind in der Figur 1 durch die Kurven



Figur 1.

veranschaulicht. Um die Detailwiedergabe einer Platte zu bestimmen, muß man also einfach die Neigung an bestimmten ausgewählten Stellen der Kurve ermitteln und in irgendwelchen Zahlen ausdrücken. Man könnte als solche Stellen die einzelnen Stufen des Scheinerschen Sensitometers wählen, aus verschiedenen Gründen wird jetzt gestrebt, die Zahl solcher Stufen zu verringern und die Expositionszeiten mit dem Verhältnis 1 : 2 (statt 1 : 1,26) anwachsen zu lassen. Es können jedoch verschiedene Wege eingeschlagen werden, um das zeitraubende Photometrieren und Zeichnen der Kurve zu umgehen, wie es im folgenden gezeigt werden wird.

Von den verschiedenen Ausführungsformen der Apparate zur Bestimmung der Detailwiedergabe sollen nur zwei beschrieben werden. Im ersten wird als Mittel zur Abschwächung des Lichtes ein rotierender Kreisel, im zweiten ein neutral grauer Keil benutzt.

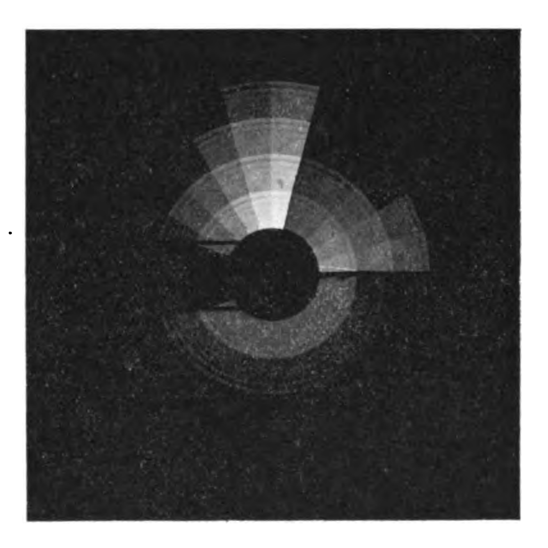
Der Hauptteil des ersten von diesen Apparaten besteht aus einer Glasscheibe, wie sie in der Figur 2 in natürlicher Größe abgebildet ist; die darauf befindliche Zeichnung wurde erst in zehnfachem Maßstabe negativ gezeichnet, mittels einer Kollodiumplatte photographiert, diese letztere durchbohrt und rund geschnitten; die ganz feinen Linien in der Mitte der Platte erleichtern das spätere Zentrieren auf der Welle. Die Belichtungszeiten der einzelnen Stufen verhalten sich wie 1 : 2; beim Drehen der Scheibe, das am besten mittels eines kleinen Motors bewerkstelligt wird, entstehen wie bei



Figur 2.

dem bekannten Scheinerschen Sensitometer, Ringe, die die Lichter, Mitteltöne und Schatten des Bildes darstellen. Das gesamte Belichtungsintervall der von mir benutzten Scheibe beträgt 1 : 32; bei Prüfung von Reproduktionsverfahren wird ein größeres nicht gebraucht, bei der Prüfung von Platten und Papieren kann man ohne weitere Schwierigkeiten die Zahl der Stufen und somit die Größe des Intervalles ausdehnen oder noch einfacher ein zweites mal und zwar 64 mal länger auf ein zweites Stück Platte oder Papier belichten. Auf diese Weise wird ein Belichtungsintervall 1 : 2048 erhalten, das sogar in außergewöhnlichen Fällen ausreicht. Die in jeder Stufe der Scheibe eingezeichneten verschieden lange Kreis-

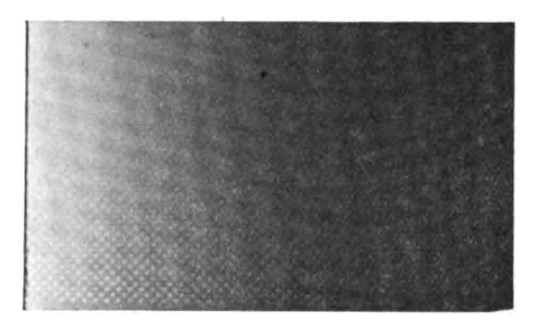
bogen sind von großer Wichtigkeit. Ihre Länge ist ganz genau bestimmt, und zwar beträgt die äußere Linie in jeder Stufe 25 % des gesamten Ausschnittes an der betreffenden Stelle, die zweite Linie 12,5 %, die dritte 6,25 %, die vierte 3,12 %, die fünfte 1,55 %. Beim Drehen der Scheibe entsteht an der Stelle jeder Linie ein Helligkeits-, also ein Belichtungsunterschied gegenüber dem Hintergrund der Scheibe, dessen Größe genau durch die eben angeführten Zahlen bestimmt ist. Eine ideale photographische Platte müßte beim Photographieren dieser Scheibe im Negativ alle 25 eingezeichneten Bogen aufweisen. Wie bereits oben erwähnt wurde,



Figur 3.

ist es niemals der Fall. Die Figur 3 zeigt z. B., wie diese Scheibe bei einem Versuch durch die Photographie wiedergegeben wurde. In den Lichtern und in den Schatten fehlen die feineren Linien und nur in den Mitteltönen sind sie alle bis auf die letzte da. Selbstverständlich ändert sich die Zahl der erschienenen Linien je nach Versuchsverhältnissen. Der Apparat kann einerseits als Diapositiv beleuchtet und mit einer Kamera photographiert werden (bei Rasteruntersuchungen ist es die einzige Möglichkeit); andererseits kann man die zu untersuchende Platte direkt hinter der rotierenden Glasscheibe befestigen und mit einer unbeweglichen Lichtquelle belichten. Selbstverständlich muß die Lichtquelle möglichst konstant sein.

Auf eine andere Weise kann man die Helligkeitsabstufungen hervorrufen, indem man die einzelnen Teile der Platte länger belichtet. Diese Methode ist praktisch die einfachste, erfordert allerdings eine konstante Lichtquelle. Zur Ausführung dieser Methode wird folgendermaßen verfahren: Eine photographische Platte wird unter einem neutral grauen Keil belichtet. (Eine einfache Methode zur Herstellung derartiger Keile wird demnächst beschrieben werden.) Dann wird zwischen der Platte und dem Rauchkeil ein zweiter Keil, dessen Dichteabstufung senkrecht zu der des ersten steht, eingeschoben. Dieser zweite Keil ist außerdem durch ein gezogenes, tiefschwarzes Netz in einzelne kleine Quadrate zerlegt. Nun wird die Platte unter den beiden Keilen weiter belichtet. Das Ergebnis der beiden Belichtungen ist ein Photogramm, das das



Figur 4.

Aussehen der Figur 4 hat. Eine einfache Überlegung zeigt, daß das Zusammenwirken der beiden Keile die sämtlichen Lichtabstufungen ergibt, die in sehr weiten Grenzen überhaupt möglich sind. Das System der beiden Keile ist also nichts anderes als ein ideales Naturobjekt, dessen Details zahlenmäßig festgesetzt sind (durch die Keilkonstanten und das Verhältnis der beiden Belichtungen).

Die Länge des auf dem Photogramm eben noch sichtbaren Netzes des zweiten Keiles ist ein Maß für die Unterschiedsempfindlichkeit (U.E.) der Platte bei der betreffenden Belichtungszeit. Da nun die U.E. der Neigung der charakteristischen Kurve an der betreffenden Stelle entspricht, so kann man aus der Größe der U.E. in den verschiedenen Belichtungsstadien ohne weiteres auf die Gestalt der charakteristischen Kurve der betreffenden Platte schließen. Verbinden wir die Grenzen der Sichtbarkeit der einzelnen kleinen Quadrate auf dem Photo-

gramm durch eine Linie, so erhalten wir eine Kurve, die uns über die Abhängigkeit der U.E. von der Belichtung Aufschluß gibt und somit auch einen Ersatz der charakteristischen Kurve darstellt. Es ist somit die Möglichkeit gegeben worden, ohne Photometer mit einer einzigen Aufnahme, wenn auch nicht die charakteristische Kurve selbst, so doch eine Ableitung derselben zu erhalten. In dem folgenden Beitrag ist eine von Luther, Weigert und mir ausgearbeitete Methode beschrieben, die durch zwei Aufnahmen nicht nur eine Ableitung der Kurve, sondern die Kurve selbst ergibt. Wenn auch die oben beschriebene Ableitung der Kurve nicht als Ersatz der Kurve dienen soll, so ist es doch interessant, die mathematische Bedeutung der Kurve zu kennen. Da die Unterschiedsempfindlichkeit bei der betreffenden Belichtung um so besser ist, je höher die einkopierten kleinen Quadrate zu sehen sind, so kann man bei entsprechend abgestimmten Keilen annehmen, daß als Ordinate der Kurve der Wert für die U.E. aufgetragen ist. Als Abszisse werden wie immer die Logarithmen der Belichtungen aufgetragen ($\log i \cdot t$). Da als Wert für die U.E. nach Precht[2]) der Differentialquotient der charakteristischen Kurve $\frac{d\,D}{d \lg i \cdot t}$ angenommen wird, so erhalten wir als Differentialquotient der Schwellenkurve, wie wir der Kürze wegen die Kurve der Figur 4 bezeichnen wollen, den Ausdruck $\frac{d^2 D}{d (\lg i \cdot t)^2}$. Auch daraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß aus der Gestalt der Schwellenkurve auch die Gestalt der charakteristischen Kurve abgeleitet werden kann. Bei den photographischen Platten ist die Ableitung nicht tunlich, da andere viel bessere und genauere Methoden zur Bestimmung der charakteristischen Kurve bekannt sind. Nur bei photographischen Papieren und insbesondere bei Reproduktionsverfahren, wo die Bestimmung der charakteristischen Kurve vielfach auf große Schwierigkeiten stößt, wird die oben beschriebene Methode zur Feststellung der charakteristischen Kurve herangezogen werden können.

2. Beziehungen zwischen der charakteristischen Kurve und der Unterschiedsempfindlichkeit.

Im vorstehenden ist der Begriff der Detailwiedergabe und die Methoden zur Bestimmung der U.E. von photographischen Schichten von dem Standpunkte entwickelt worden, daß als das Maß für die

U.E. der von Precht[2]) angegebene Differentialquotient der charakteristischen Kurve $\frac{dD}{d \lg i \cdot t}$ ist.

Es ist jedoch sehr fraglich, ob dieser Ausdruck in der Tat die U.E. darstellt und ob überhaupt aus der charakteristischen Kurve der Wert der Detailwiedergabe abgeleitet werden kann.

Das menschliche Auge besitzt ebenso wie die photographische Platte die Eigenschaft, auf Helligkeitsunterschiede zu reagieren. Hier wird diese Eigenschaft als „Unterschiedsempfindlichkeit“ bezeichnet und zur Bestimmung dieser U.E. sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet. In der allgemeinen Instrumentenkunde wird schließlich oft schlechthin als „Empfindlichkeit“ diejenige Änderung der zu messenden Erscheinung bezeichnet, die notwendig ist, um einen Ausschlag des Instrumentes zu bewirken.[3]) Es liegt nahe, die sehr entwickelten Methoden der Psychophysik und der Instrumentenkunde auch auf die photographischen Probleme anzuwenden. Dann ergibt sich folgendes:

Die charakteristische Kurve stellt nur die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtung, also das Schwärzungsgesetz der Platte dar. Über die U.E. besagt dieses Gesetz aber gar nichts. Aus der Kurve ist deshalb die Unterschiedsempfindlichkeit überhaupt nicht zu entnehmen. Wir gebrauchen dabei das Wort Unterschiedsempfindlichkeit in dem Sinne wie es in der Instrumentenkunde und in der Psychologie gebraucht wird. Da dies nicht ohne weiteres einleuchtend ist, so soll ein Beispiel angeführt werden. Das Gesetz des Tangensgalvanometers lautet: $\operatorname{tg} \varphi = \frac{2 \pi \cdot i}{r \cdot H}$, wo φ der Ausschlag des Zeigers in Graden, i die Stromstärke, r der Radius der Wicklung und H die magnetische Horizontalintensität ist. Falls wir eine Kurve, die die Abhängigkeit des Ausschlags von der Stromstärke darstellt, zeichnen würden, so wäre die Gestalt dieser Kurve für alle Instrumente, die die gleichen Abmessungen (Durchmesser der Wicklung) besitzen, gleich. Aus der Gestalt der Kurve wäre es aber durchaus unmöglich, irgendeinen Schluß auf die absolute Empfindlichkeit oder Unterschiedsempfindlichkeit des Galvanometers zu ziehen. Und in der Tat wäre ein Galvanometer, dessen Magnetnadel in Stahllagern liegt, viel unempfindlicher, als wenn diese Nadel auf einem dünnen Seidenfaden aufgehängt ist. Trotz des manchmal gleichen Ausschlages bei bestimmter Stromstärke können also die beiden Galvanometer verschieden empfindlich

sein. Ein anderes Beispiel: Das Weber-Fechnersche Gesetz besagt, (in Anwendung auf die Lichtempfindungen), daß die Stärke der Empfindung dem Logarithmus der Lichtstärke proportional ist. Trägt man als Ordinate die Empfindungsstärke und als Abszisse die Logarithmen der zugehörigen Lichtstärken auf, so erhält man eine gerade Linie als dem Weber-Fechnerschen Gesetze entsprechende Kurve. Aus dieser Kurve ist es aber auf keine Weise möglich über die Größe der U. E. des Auges sich einen Begriff zu machen. Wohl aber ist es möglich, aus der Gestalt der Kurve zu entnehmen, daß die U.E. des menschlichen Auges innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Lichtstärke ist, denn bei allen anderen gleichbleibenden Bedingungen ist die U.E. der Neigung der Kurve proportional. Je geringer die Steilheit der Kurve ist, desto größer ist der Ausschlag, der einer kleinen Steigerung der Lichtstärke entspricht. Man kann also aus der Gestalt der Kurve die relative U.E. ohne weiteres bestimmen. Umgekehrt kann man bei Kenntnis der U.E. bei verschieden großen Reizen (oder Lichtstärken) ohne weiteres die Gestalt der Kurve bestimmen, da dann die Größe der Neigung der Kurve an den verschiedenen Stellen gegeben ist. So wurde z. B. in der Psychologie verfahren, um die Abhängigkeit der Empfindung vom Reiz zu bestimmen.[4])

Die obigen Ausführungen zeigen uns folgendes:

1. Aus der Gestalt der charakteristischen Kurve ist es unmöglich, den absoluten Wert der U.E. bei verschiedenen Belichtungen zu entnehmen.

2. Die Neigung der charakteristischen Kurve ist der relativen U.E. proportional.

3. Als Ausdruck für die U.E. einer bestimmten photographischen Schicht ist nicht $\frac{dD}{d \lg i \cdot t}$, sondern $\frac{\Delta D}{\Delta \lg i \cdot t}$ anzusehen.

4. Die wichtigste Folgerung der obigen Betrachtungen ist, daß ein bestimmter Differentialquotient der charakteristischen Kurve nicht vorhanden ist und daß also die Kurve nicht stetig verläuft, sondern aus treppenförmig ansteigenden kurzen geraden Linien besteht.

Als Beweis für diese letzte Folgerung können eigentlich sämtliche Messungen der charakteristischen Kurve dienen, denn es ist wohl kaum vorgekommen, daß die durch eine Messungsreihe gewonnenen Punkte sich tatsächlich in eine stetige Kurve einfügen.

Die **Mittelwerte** aus vielen Messungsreihen fügen sich dagegen meistens sehr gut in die Kurvenform ein. Diese letztere stetige Kurve entspricht also gar nicht der tatsächlich gemessenen Platte, sondern einer idealen Platte, die kornlos ist, absolut gleichmäßige optisch leere Schicht hat usw. Theoretisch kann man doch bei einer unendlich großen Reihe von Messungen auf der unempfindlichsten Wage absolut genau wägen und mit einem ganz groben Galvanometer die genauesten Messungen von Stromstärken ausführen. Es wäre aber durchaus falsch, aus dieser großen Reihe von Messungen die „charakteristische" Kurve einer bestimmten Wage oder eines Galvanometers zu entnehmen. Aus den vielen Messungen wird man nur die für sämtliche gleich gebaute Galvanometer, resp. Wagen gültige Kurve feststellen können.

Je besser die U.E. der Platte oder des Papieres ist, desto kleiner werden die einzelnen Stufen der unstetigen charakteristischen Kurve sein. Bei kornlosen Schichten (z. B. bei Lippmannplatten) werden diese Stufen voraussichtlich so klein sein, daß die unstetige Kurve einer stetigen sehr nahe kommen wird. Bei gewöhnlichen Bromsilber-Trockenplatten sind diese Stufen noch sehr schwer genau festzustellen, da sämtliche bis jetzt gebaute Schwärzungsmesser infolge bestimmter Eigentümlichkeiten in der Konstruktion Fehler von mehreren Prozenten der Lichtstärke ergeben. Genaue Messungen können also nicht mit Einzeleinstellungen gemacht werden, es muß vielmehr der Mittelwert von vielen Einstellungen genommen werden. Bei grobkörnigen Papieren und ganz besonders bei photomechanischen Reproduktionsverfahren (z. B. bei der Autotypie) sind die Stufen der Kurve so groß, daß sie mit unseren experimentellen Hilfsmitteln (wie z. B. nach der oben beschriebenen Methode) ohne weiteres festgestellt werden können. Durch die Verschiedenheit dieser Stufen erklärt es sich, daß trotzdem die charakteristische Kurve der sämtlichen Reproduktionsverfahren keine großen Unterschiede aufweist, die Reproduktionen außerordentlich verschieden in ihrem Detailreichtum sind. Gerade dieser Umstand hat mich zu einer Revision unserer Anschauungen über die charakteristische Kurve bewogen.

Die Größe der Stufen ist also ein Maß für die U.E. der betreffenden photographischen Schicht. Zeichnet man sehr viele unstetige Kurven, die aus den einzelnen Messungsreihen erhalten sind, aufeinander und verbindet die äußeren Kanten der treppenförmigen Kurven miteinander, so erhält man eine dicke **stetige** Kurve,

deren Dicke (in horizontaler Richtung gemessen) innerhalb einer Kurve variieren kann. Bei verschiedenen photographischen Schichten wird diese Dicke der Kurve sich stark ändern und könnte direkt als Maß der Detailwiedergabe, d. h. der Unterschiedsempfindlichkeit, angesehen werden.[5])

Aus den obigen Ausführungen folgt, daß das Problem der Konstruktion und Deutung der charakteristischen Kurve nicht endgültig entschieden ist und daß die mathematische Gestalt dieser Kurve für die Bestimmung der Unterschiedsempfindlichkeit nicht allein maßgebend ist.

Leipzig, Kgl. Akademie f. graphische Künste.

Anmerkungen.

1) Vgl. z. B. Mees, Proc. Royal Soc. London, Serie A, **83**. 10. 1909. — Scheffer, Phot. Korresp. 1910, S. 430.

2) Precht, diese Zeitschr. **1**. 267. 1903.

3) Vgl. z. B. die Definition des Begriffes „Unempfindlichkeit“ durch Gramberg, Technische Messungen, S. 5 und 6. 2. Auflage. Berlin 1910.

4) Vgl. z. B. Ebbinghaus, Psychologie, Bd. I. Leipzig 1905, S. 526.

5) Den Begriff der Dicke der charakteristischen Kurve verdanke ich einer Anregung von Prof. Dr. Luther.

Über die automatische Herstellung der charakteristischen Kurve.

Von

E. Goldberg, R. Luther und F. Weigert.

Mit 7 Figuren.

Im folgenden publizieren wir gemeinsam eine Abhandlung, die eine gewisse Vorgeschichte hat. In Gesprächen mit Goldberg über die in der vorangegangenen Mitteilung beschriebenen Methode kam Luther etwa im Dezember 1908 auf das im folgenden mitgeteilte Verfahren und machte auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Photographie, Dresden, Juli 1909 hierüber in der Diskussion über Sensitometrie eine kurze Mitteilung.[1]) Zu pädagogischen Zwecken wurde dieses Verfahren sowohl von Goldberg wie von Luther wiederholt angewandt und beide waren bemüht, das Ver-

fahren zu einem quantitativen auszubauen. Anfang 1910 hat Weigert unabhängig dasselbe Verfahren gefunden und das Prinzip mitgeteilt.[2]) Die Ausarbeitung geschah nach der vergleichenden und pädagogischen Seite. Nach freundschaftlicher Übereinkunft teilen wir im folgenden unsere Resultate gemeinsam mit.

In der von Hurter und Drieffield in die wissenschaftliche Photographie eingeführten „charakteristischen Kurve" sind als Abszissen die dekadischen Logarithmen der Belichtung (Belichtung mal Zeit)[3]) als Ordinaten, die im Entwickler resultierenden „Dichten" oder „Schwärzungen", d. h. die dekadischen Logarithmen der Opazitäten $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchgelassenes Licht}}$ eingetragen.

Die experimentelle Ermittelung der „charakteristischen Kurve" erfolgt zu zweierlei Zwecken, die manche Übergänge zeigen: Zur quantitativen Bestimmung der photographisch wesentlichen Eigenschaften erstens einer Plattensorte und zweitens der Behandlungsart der Platte (Entwicklung, Verstärkung usw.). Im ersten Fall wird durch hinreichend lange Entwicklung mit einem nichtrapiden nur ein graues Silbernegativ gebender Entwickler bis zur maximalen Gradation (γ_∞) entwickelt. Die Ausmessung der charakteristischen Schwärzungskurve gestattet dann folgende Eigenschaften der Plattensorte zahlenmäßig zu bestimmen: Schwelle und praktische Unempfindlichkeit (= Inertia) für das verwendete Licht; Länge des geradlinigen Teils und damit Spielraum der Exposition in Abhängigkeit von Exposition und Intervall der Helligkeitsabstufungen des aufzunehmenden Objektes; maximal erreichbare Gradation resp. Unterschiedsempfindlichkeit. Von sämtlichen Dichten wird hierbei der „Schleier", als theoretisch nur die Kopierdauer vergrößernd in Abzug gebracht. Wenn die Behandlungsart zahlenmäßig charakterisiert werden soll, so wird die Gestalt und Lage der charakteristischen Kurve (also auch der Schleier) und die Entwicklungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Plattensorte, Plattenalter und Entwicklungsart d. h. Zusammensetzung, Konzentration, Temperatur und Menge des Entwicklers, sowie Entwicklungsdauer bestimmt, resp. die Änderung der charakteristischen Kurve nach Verstärken, Umkopieren und Abschwächen ermittelt.

Praktisch wird meist die abgestufte Belichtung mit einem nach dem Hurter und Drieffieldschen Typus gebauten Apparat (Scheiner, Simon, Sheppard und Mees) in der Weise hergestellt, daß bei konstanter Beleuchtung die Belichtungsdauer in

zahlenmäßiger Weise verändert wird. Hierbei wird meist stillschweigend der Schwarzschildsche Exponent = 1 angenommen, d. h. die Belichtungen proportional den Belichtungsdauern gesetzt. Auch wird nicht bei der intermittierenden Beleuchtung auf die Abweichung der Plattenschwärzung vom Talbotschen Gesetz Rücksicht genommen und meist auch der Unterschied in der spektralen Zusammensetzung der Lichtquelle und des Tageslichtes zunächst nicht berücksichtigt.

Die im Entwickler resultierenden Dichten werden meist auf photometrischem Wege mit dem Auge (Polarisationsphotometer, Keilphotometer) bestimmt. Bei dieser Photometrie wird stillschweigend vorausgesetzt, daß die optisch gemessene Dichte auch ein Maß für die photographische Dichte ist. Dies trifft natürlich nur dann zu, wenn die Farbe des Negativs ein reines Grau ist. Bei jedem Entwickler, bei jeder Verstärkung oder Abschwächung, die einen selektiv absorbierenden Niederschlag ergeben, trifft dies natürlich nicht mehr zu. Die optische Photometrie hat ferner die Unbequemlichkeit, daß Dichten über 3 nur schwierig zu messen sind.

Wir haben nun versucht, ein Verfahren auszuarbeiten, welches wenigstens einige der oben erwähnten Übelstände nicht besitzt und das vor allem gestattet, die charakteristische Kurve ohne jedesmalige Messungen sich automatisch abbilden zu lassen. Wir beschreiben das Verfahren in der bisher erreichten Gestalt.

Der Hauptbestandteil der Apparatur ist ein neutraler Graukeil[4]) von quadratischer Form (ca. 9 × 9 cm). Dieser Keil wird ein für allemal durchphotometriert, so daß man seine Dichte für jeden Abstand von der Kante kennt. Es genügen zwei Messungen, da die Dichte linear mit dem Abstand von der Keilkante steigt.

Die zu untersuchende Platte erhält hinter diesem Graukeil eine bemessene Belichtung und wird dann entwickelt. Nach dem Fixieren und Trocknen des Negativs legt man den um 90° gedrehten Graukeil auf die Platte und sieht dann bereits gegen das Licht mit dem Auge ungefähr die Gestalt der charakteristischen Kurve als Ort gleicher Dichten.

Da dieses Verfahren, einen Graukeil von linear zunehmender Dichte kreuzweise über eine Helligkeits- resp. Dichteskala zu legen und dadurch die „Schatten“- resp. „Helligkeitskurve“ zu erhalten, allgemeiner Anwendung fähig ist und in speziellen Fällen schon angewandt worden ist (Graukeil über Spektrographenspalt, resp.

Spektroskop), so sei hier kurz der allgemeine Beweis für das Eintreffen der Erscheinung gebracht in spezieller Anwendung auf den uns interessierenden Fall.

A sei eine Platte, deren Dichte D_P nur eine Funktion (und zwar eine beliebige Funktion) φ von der Abszisse ist. Innerhalb jeder Ordinate sei die Dichte konstant; *B* sei ein Graukeil, dessen Dichte D_K eine lineare Funktion der Ordinatenwerte y allein ist.

$$D_P = \varphi(x), \qquad D_K = a(b + y). \tag{1}$$

Schiebt man nun den Keil parallel zur *X*-Achse auf die Platte, so wird die resultierende Gesamtdichte D_Σ an einem beliebigen Punkt gleich sein:

$$D_\Sigma = D_P + D_K = \varphi(x) + a(b + y). \tag{2}$$

Der geometrische Ort von Punkten gleicher Gesamtdichte resp. gleicher Opazität, die „Isopake“[5]) ist durch die Formel

$$\varphi(x) + a(b + y) = c \tag{3}$$

gegeben und stellt, wie die Formel

$$\varphi(x) = D_P = c - a(b + y) = (c - ab) - ay \tag{4}$$

lehrt, eine Kurve dar, deren Ordinaten bis auf ein konstantes Glied proportional den Negativdichten sind. Der Proportionsfaktor, sowie das additive Glied hängen in leicht ersichtlicher Weise von den Keilkonstanten, der relativen Lage von Keil- und *X*-Achse sowie von dem Zahlenwert c der Isopake ab.

In unserm speziellen Falle würde mithin die Isopake parallel der „charakteristischen Kurve“ verlaufen. Man kann sie objektiv erhalten, indem man die Kombination: Unter dem Graukeil erhaltenes Negativ + um 90^0 gedrehter Graukeil auf irgend ein Kopiermaterial kopiert.

Durch Einlegen eines feinen schwarzen Schleierstoffes zwischen dem Negativ und dem Kopierpapier kann man ein feines Netz auf der Kopie erhalten, das die Feststellung der Lage der Isopake außerordentlich erleichtert.

Am genauesten kann man den Verlauf der Isopaken auf der Kopie mit einem entsprechend eingerichteten Photometer bestimmen, so u. a. mit einem etwas veränderten Modell des Densographen,[6]) durch den man automatisch die Kurve gleicher Schwärzung der Kopie aufzeichnen läßt. Hierdurch werden allgemein übliche photometrische Methoden mit der neuen automatischen Methode bei der Bestimmung der charakteristischen Kurve kombiniert, was mancherlei

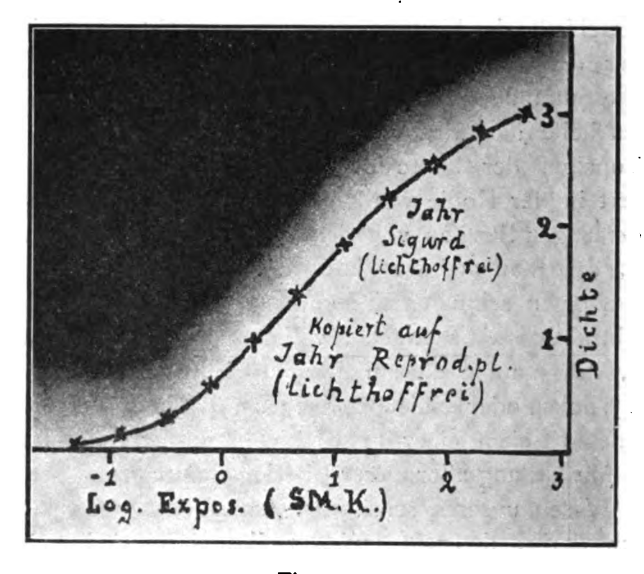
Vorzüge hat. Denn auf diese Weise wird die einzig maßgebende photographische Schwärzung, die sich manchmal von der optischen Schwärzung sehr stark unterscheidet, ermittelt und zur Konstruktion der charakteristischen Kurve verwendet.

Es ist leicht einzusehen, daß die Gestalt dieser Kurven auf der Positivkopie sich nicht ändert, wenn man die Belichtung beim Kopieren größer, oder geringer wählt: Die Kurven verschieben sich ohne Gestaltsänderung in der Richtung der *Y*-Achse. Der Nullpunkt der Ordinatenzählung ($D_P = 0$) ist also scheinbar von der Kopierbelichtung abhängig. In zahlreichen Fällen, wo es nur auf die Unterschiede der Plattendichte ankommt, ist dies kein Nachteil. Soll aber die Plattendichte absolut bestimmt werden (z. B. bei Schleierbestimmungen), so kann man sich durch einen einfachen Kunstgriff helfen: man muß nur dafür sorgen, daß eine der vertikalen Isopaken der Platte die Dichte Null hat; von dem Abszissenwert in der Kopie werden die Abszissen der Kurve gezählt. Einen derartigen Streifen von der Dichte Null erhält man entweder dadurch, daß man auf der Platte an dem Rande, wo die kleinste Dichte ist, einen schmalen zu den Isopaken parallelen Streifen durch einen subtraktiven Abschwächer vollständig von Silber befreit, oder dadurch, daß man in diesem Streifen die Gelatine ganz wegkratzt (Fig. 3 u. 7, links), oder schließlich dadurch, daß man beim Kopieren der Platte einen Streifen einer unbelichteten ausfixierten Platte anfügt.

Die Anwendung aller dieser Überlegungen auf die Sensitometrie, also das Wesen unseres sensitometrischen Verfahrens, besteht, wie ersichtlich darin, daß ein und derselbe geeichte Graukeil bei uns zu zwei ganz verschiedenen Funktionen benutzt wird: erstens zur Herstellung von Plattenbelichtungen, deren Logarithmen linear mit den *X*-Werten zunehmen, und die unabhängig von den *Y*-Werten sind, und zweitens zur Herstellung von Schattengrenzkurven, deren Ordinaten linear mit der Plattendichte wachsen. Wenn die Keilkonstanten in absolutem Maß (Dichteänderung in Abhängigkeit vom Kantenabstand in Zentimeter) und die Belichtung der Platte unter dem Keil in Sensitometerkurven bekannt sind, so kann man die charakteristische Kurve für die benutzte Art der Lichtquelle zahlenmäßig auswerten. Durch Anwendung geeigneter Lichtfilter kann auch die spektrale Zusammensetzung der Normallichtquelle berücksichtigt werden.

Gegenüber den üblichen sensitometrischen Methoden (Scheinersensitometer und optische Photometrie des Negativs) scheint unser

Verfahren einige Vorteile zu haben: Größerer Umfang der Belichtungsskala (beim großen Scheiner umfaßt sie nur ein Intervall von 1 : 200); Variation der Belichtung durch Variation der Beleuchtung bei gleichmäßiger Belichtungsdauer, was sich den Verhältnissen bei der üblichen Verwendungsart der Platte anschließt (allerdings Verwendung von absorbierenden Medien); Entbehrlichkeit der photometrischen Messungen und Möglichkeit, auch große Negativdichten zu messen. Ein sehr wesentlicher Vorteil unseres Verfahrens besteht endlich darin, daß in der Kopie auch die etwaige besondere

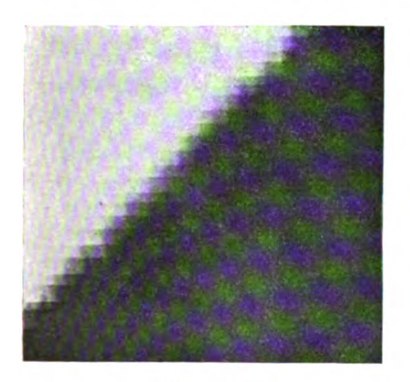


Figur 1.

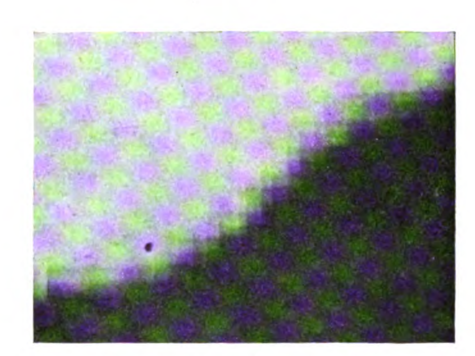
Art der Absorption des Negativs (z. B. bei sulfitfreien Entwicklern oder nach Uranverstärkung oder bei Vergrößerung mit Kondensor) dadurch quantitativ zum Ausdruck gebracht werden kann, daß man bei der Herstellung der Schattenkurve durch Kopieren dasselbe Kopiermaterial, dieselbe Lichtquelle in derselben Weise (Callier-effekt!) benutzt, wie man sie in der Praxis zu benutzen beabsichtigt.

Sofern es sich nur um die Charakteristik der Platte handelt, wird man auf diesen Kunstgriff verzichten und nur möglichst scharfe Grenzen zu erhalten bestrebt sein. Durch Kopieren, eventuell mehrfaches Umkopieren auf Reproduktionsplatten, durch langes Entwickeln und eventuelles nachträgliches Abschwächen mit einem

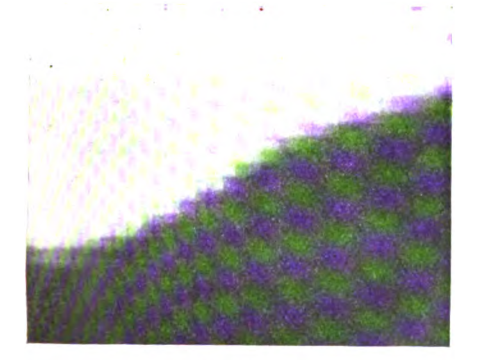
subtraktiven Abschwächer kann man die Schattengrenze außerordentlich scharf erhalten. Allerdings darf nicht vergessen werden, daß jede Unregelmäßigkeit bei der Abschwächung sich als Verzerrung der Kurve geltend macht. Wie die beifolgenden Figuren zeigen, kann die Grenze so scharf erhalten werden, daß sie für angenäherte quantitative Messungen hinreichend genau ist.



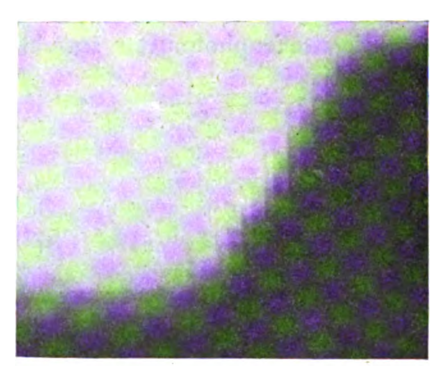
Figur 2.



Figur 3.



Figur 4.

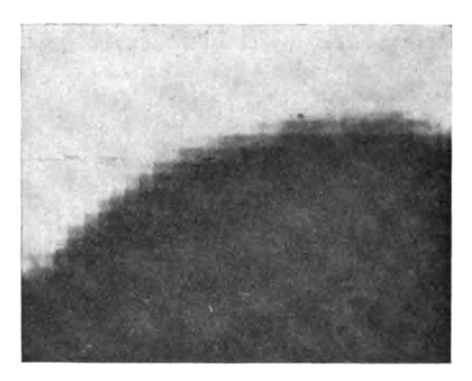


Figur 5.

Schließlich eignet sich die beschriebene Methode nicht nur zur Feststellung der Gestalt der charakteristischen Kurve von Platten, sondern ebensogut zur Prüfung von Papieren. Gerade bei photographischen Papieren ist das Photometrieren mit solchen Schwierigkeiten verknüpft, daß dieses Verfahren nur sehr selten ausgeübt wird. Bei der vorgeschlagenen Methode genügt es, das zu prüfende Kopierpapier hinter einem Keil zu belichten und die erhaltene Kopie mit einer gewöhnlichen photographischen Kamera in gleicher

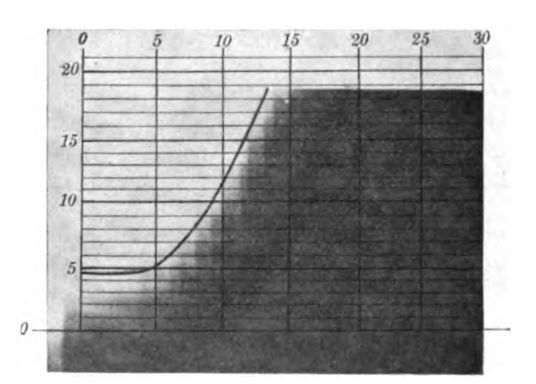
Größe aufzunehmen. Vor der photographischen Platte in der Kassette wird ein Graukeil so eingelegt, daß seine Isopaken mit den Isopaken der Papierkopie ein Winkel von 90° bilden.

Sofern es sich nicht so sehr um zahlenmäßige Angaben, son-



Figur 6.

dern um mehr qualitativen Vergleich verschiedener Platten usw. resp. um Demonstrationszwecke handelt, kann man, wie schon erwähnt, die Herstellung des Graukeils umgehen, indem man ein Papierstreifenphotometer sowohl beim Belichten wie beim Kopieren



Figur 7.

anwendet. Zwecks angenähert quantitativen Messungen kann man die Konstante des Papierphotometers für das benutzte Licht selbst bei nicht ganz farblosem Papier recht angenähert bestimmen, indem man zwei oder mehr Platten derselben Emulsionsnummer unter dem Photometer verschieden lange belichtet, identisch entwickelt und vergleicht.

Die in Figur 1 dargestellte Kurve wurde in dieser Weise zu einer quantitativen Messung verwertet: die ausgezogene Kurve ist durch Ausmessung einer zweiten Platte im Martensschen Photometer erhalten. Die Figuren 2[7]) bis 7 wurden mit einem Pauspapierstreifenphotometer von 0,25 cm Streifenbreite erhalten. Figuren 3 und 4 stellen zwei derartig erhaltene Kurven dar, die von identisch belichteten und gleichlange entwickelten Platten, das eine Mal mit einem langsamer, das andere Mal mit einem rascher arbeitenden Entwickler erhalten wurden. Bei Figur 5 wurde eine „hart arbeitende" Platte relativ lang entwickelt; in Figur 6 wurde durch sehr langes Belichten die Solarisation erreicht.

Leipzig, Kgl. Akademie f. graphische Künste.

Dresden, Wissensch.-Photographisches Institut d. Technischen Hochschule.

Berlin, Chemisches Laboratorium der Universität.

Anmerkungen.

1) Vgl. Photogr. Rundschau 1909, S. 197.

2) Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. **12.** 506. 1910.

3) Vgl. die Ausführungen auf Seite 326.

4) Tonfreies Grauglas ist — in Gegensatz zu Angaben in der Literatur — im Handel leider nicht erhältlich. Goldberg hat eine Methode zur leichten Herstellung von neutral grauen Keilen aus Gelatinemasse ausgearbeitet, über die er hier demnächst schreiben wird.

Bei unseren ersten Versuchen bedienten wir uns Papierstreifenphotometer, hatten aber damit eine Reihe Schwierigkeiten, die wir kurz erwähnen möchten. Wegen der eigentümlichen Art der Lichtschwächung im Papier ist die Lichtschwächung der ersten Lagen pro Lage eine andere als bei größerer Anzahl (vgl. P. v. Schott, Eders Jahrb. 1910, 114); ferner ist es außerordentlich schwierig, hinreichend farbloses und homogenes Papier zu erhalten. Im Besitze des Wissenschaftlich-Photographischen Instituts der Technischen Hochschule Dresden befindet sich ein kleiner Vorrat von Papier, das von zwei Lagen ab genau die Dichte 0,30 pro Lage (also Transparenz $^1/_2$) hat und keine merklich selektive Absorption im sichtbaren Spektrum aufweist. Leider ist der nach langem Suchen zufällig gefundene Vorrat bald zu Ende, und die bisherigen Verhandlungen mit Papierfabriken, ein ähnliches Papier in größeren Mengen darzustellen, haben noch zu keinem endgültigen Resultat geführt.

5) Die „Isopake" ist identisch mit der von Weigert als „Isodiaphane" bezeichneten Linie gleicher Transparenz.

6) Vgl. Goldberg, Phot. Korresp. **46.** 226. 1910.

7) Figur 2 stellt die charakteristische Kurve eines „idealen" Negativs dar, welche in allen Gebieten normale Gradation aufweist. Die unter genau 45° geneigte Isopake wurde durch Kopieren unter zwei identischen gekreuzt übereinander gelegten Pauspapierphotometern erhalten.

Die Brauchbarkeit der Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen.

Von

Franz Papenfus.

Mit 2 Figuren.

Einleitung.

Im folgenden soll unter der Koinzidenzmethode ein Verfahren zur Bestimmung von Lichtwellenlängen verstanden werden, das auf der Gittergleichung $m_1 \cdot \lambda_1 = m_2 \cdot \lambda_2$ beruht. Diese Beziehung ist nicht beschränkt auf die Theorie der Gitter, sondern besitzt für alle Interferenzapparate Gültigkeit. Hier soll indessen das Verfahren ausschließlich für Gitter untersucht werden, wie es für diese Apparate zuerst von H. A. Rowland eingeführt wurde. Es ist dabei ein Unterschied zu machen zwischen den Plan- und Konkavgittern.

Die auffällige Überlagerung der Spektra brachte es mit sich, daß sie schon früh zur Bestimmung von Wellenlängen benutzt wurde. Als erster[1]) wandte Angström 1869 diese Methode am Plangitter an, um die durch Winkelmessung und Bestimmung der Gitterkonstante von ihm absolut gemessenen Wellenlängen gegen einander auszugleichen. Draper bezog auf Grund dieser Methode die Wellenlängen der ultravioletten Strahlen auf die der sichtbaren Strahlen. Das dabei benutzte Verfahren war aber ebenso ungenau wie die Messungen selbst, so daß sich aus den berechneten Werten ein Urteil über die Genauigkeit der Koinzidenzmethode nicht gewinnen läßt. Später unternahmen Müller und Kempf[2]) absolute Bestimmungen von Wellenlängen mit Plangittern in verschiedenen Ordnungen und gelangten zu dem Ergebnis, daß die Messungen nicht übereinstimmten im Sinne der für Gitter geltenden Gleichung. Sie berücksichtigten die auftretenden Differenzen durch Anbringen einer „Ordnungskorrektion", deren Natur von ihnen jedoch nicht näher erörtert wurde und die daher lediglich den Charakter einer willkürlichen Korrektion trägt. Kayser hält dies Verfahren zwar für unbegründet und irreführend; es wird sich aber weiter unten

zeigen, daß die Möglichkeit einer Ordnungsverschiebung für Plangitter zugestanden werden muß.

Bei Plangittern ist auf eine strenge Gültigkeit der in Frage kommenden Beziehung von vorne herein nicht zu rechnen, weil abbildende Apparate benutzt werden, die Farbenfehler zeigen, und man wird behaupten dürfen, daß die Farbenkurven der verwendeten Objektive einen direkten Einfluß auf eine gegenseitige Verschiebung der Spektra verschiedener Ordnungen ausüben. Es wird sich später zeigen, daß geringe Änderungen der Fokussierung beträchtliche Verschiebungen hervorrufen, und es ist klar, daß allgemein genaue Koinzidenzen nicht zu erwarten sind, wenn Linsen verwendet werden. Besonders auffällig werden die Abweichungen beim Vergleich weit auseinander liegender Bezirke des Spektrums, wie z. B. der sichtbaren mit den ultravioletten Strahlen, und es bleiben daher jedenfalls in den Spektralbereichen, die außerhalb des geradlinigen Teiles der Farbenkurve des Objektives liegen, Fehler zu erwarten. Dazu kommt noch, daß sich bei Linsen die Benutzung stark außeraxialer Strahlen nicht vermeiden läßt. Kurz, es ist aus den angeführten Gründen bei Verwendung von Plangittern und Linsen auf eine strenge Gültigkeit der Koinzidenzmethode ebenso wenig zu rechnen, wie es ohne eine besondere Untersuchung der abbildenden Systeme möglich ist, an Plangittern die Gültigkeit zu prüfen.

Von einer strengen Koinzidenz kann daher nur die Rede sein bei Verwendung von Konkavgittern oder einer Kombination von Plangittern mit Spiegeln. Dies letzte Verfahren hat jedoch bisher nur beschränkte Anwendung im ultraroten Bereiche gefunden. Man kann daher die Koinzidenzmethode als eine für das Konkavgitter typische Methode bezeichnen. Bei diesem Apparate ist das Verfahren unabhängig von chromatischen Fehlern, und die Theorie folgert, daß nach der Beziehung $m_1 \cdot \lambda_1 = m_2 \cdot \lambda_2$ eine exakte Koinzidenz und Abbildung der Linien bei der gleichen Einstellung stattfinden muß.

Als erster benutzte Rowland[3]) dies Verfahren, um aus einer absolut bestimmten Wellenlänge eine Reihe anderer relativ abzuleiten. Er gibt an, daß er, von einer Linie ausgehend, beim Durchrechnen durch verschiedene Ordnungen dieselbe Endlinie in Übereinstimmung mit dem Anfangswert erreicht habe. In den Händen von Rowland hat sich dies Verfahren als äußerst wichtig zur Bestimmung neuer Normalen erwiesen. Eine ausführlichere Be-

schreibung über seine Anwendung der Methode findet man in H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, S. 716. Im einzelnen bleibt freilich mancherlei unklar; genug, Rowland bestimmte so ein System von Normalen relativ zu der als Grundlage gewählten *D*-Linie, und dies System übertraf nicht nur die Messungen damaliger Zeit bedeutend an Genauigkeit, sondern es diente bis vor kurzem als Grundlage aller Messungen. Es lag daher auch kein Anlaß vor, die Richtigkeit der Methode und die Zulässigkeit ihrer Anwendung bei der Bestimmung von Wellenlängen zu bezweifeln, und so wurde die Koinzidenz der ersten und zweiten Ordnung vielfach benutzt, um im sichtbaren Teile Normalen zu bestimmen.

Es ist jedoch bemerkenswert, daß außer Rowland selbst niemand in konsequenter Weise die Bestimmung von Normalen mit der Methode durchgeführt hat. Der Grund mag darin liegen, daß geeignete Gitter allgemein nicht erhältlich waren. Gitter mit größerer Konstante gestatten keine Prüfung, weil hier die Dispersion zu klein ist und die Abbildungsfehler erhöht werden; bei Gittern mit großer Dispersion ist die Benutzung hoher Ordnungen ausgeschlossen. Eine Prüfung der Messungen Rowlands war daher schwierig.

Dennoch hat es an direkten Zweifeln nicht gefehlt. Wie Kayser[4]) angibt, haben er und Runge wiederholt versucht, Wellenlängen nach dem Verfahren zu bestimmen und sind dabei auf Schwierigkeiten gestoßen, deren Ursache unbestimmt blieb, da zunächst an der strengen Gültigkeit der Gleichung festgehalten wurde.

Zweifel mehr indirekter Natur entstanden, als von Fabry und Perot, Fabry und Buisson[5]) relative Messungen von Wellenlängen vorgenommen wurden, die die früheren an Genauigkeit erheblich übertrafen. Die genannten und eine Reihe anderer Beobachter gingen auf Beschluß der International Union for solar Research[6]) bekanntlich von der Kadmiumnormale aus, welche von Benoît, Perot und Fabry[7]) ebenfalls auf Veranlassung der erwähnten Vereinigung neu bestimmt und in guter Übereinstimmung mit dem älteren Wert von Michelson und Benoît[8]) gefunden wurde. Sie bestimmten relativ zu dieser absoluten Normale andere Wellenlängen nach einer Interferenzmethode, die im Grunde ebenfalls eine Koinzidenzmethode ist, allein mit sehr hohen Ordnungszahlen arbeitet, so daß Verschiebungen von Bruchteilen einer Ordnung keine Rolle spielen. Daß Verschiebungen ganzer Ordnungen nicht auftreten,

ist durch die Erfahrung hinlänglich bestätigt und daher ist dies Verfahren einwandfrei.

Die so gefundenen Zahlen waren auf eine andere Normale bezogen als auf den von Rowland benutzten, willkürlichen Wert der *D*-Linie. Es mußten sich zwischen den beiden Systemen von Normalen daher Differenzen ergeben, und es ist leicht zu sehen, daß der Quotient zweier entsprechender Zahlen aus beiden Systemen konstant sein müßte, wenn die Differenzen lediglich in der Differenz der Fundamentallängen ihren Grund hätten. Daß dies nicht der Fall ist, wurde zuerst von Müller[9]) für die älteren Normalen von Rowland bemerkt. Er fand, daß das System periodische Fehler enthielt. Fabry und Perot[5]), Eberhard[26]) und Bell[10]) zeigten, daß der in Frage kommende Quotient sich periodisch ändert und daß systematische Differenzen vorhanden sind, die bis über 0,2 A.-E. ansteigen.

Diese Differenzen übersteigen bei weitem den Fehler, der bei einer direkten Interpolation möglich wäre, und so erhob sich die Frage, woher diese systematischen Fehler im Rowlandschen System stammen. Man besann sich auf die Bemerkung Rowlands, daß er gewisse Differenzen gleichmäßig über das gesamte Spektrum verteilt habe, woraus hervorzugehen scheint, daß er selbst auf systematische Differenzen gestoßen ist. Es kann hier nicht der Ort sein, die weitere Entwicklung des neuen Systems zu verfolgen, oder in eine Diskussion der Fehler des Rowlandschen Systems einzutreten. Genaueres darüber findet man in der unten angeführten Literatur.[11]) Hier kommt lediglich der Umstand in Betracht, daß als Erklärung für die Differenzen die Fehlerhaftigkeit der benutzten Methode vorgeschlagen wurde. In der Tat hat Kayser[12]) mit Hilfe einiger Normalen von Fabry und Buisson an zwei Gittern des Bonner physikalischen Instituts einen Vergleich der zweiten und dritten Ordnung ausgeführt mit dem Ergebnis, daß an diesen Gittern bestimmte Wellenlängen um mehr als 0,03 A.-E. von den richtigen Werten abwichen. Danach wäre die Methode um das zehnfache des wahrscheinlichen Fehlers fehlerhaft. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß es unzulässig wäre, beim Konkavgitter diese Methode zur Bestimmung von Wellenlängen zu benutzen. Eine gewisse Stütze dieser Annahme wird geliefert durch eine Untersuchung von A. Michelson,[13]) der durch theoretische Betrachtungen findet, daß gewisse Zonenfehler Verschiebungen der einzelnen Ordnungen gegeneinander bewirken könnten.

Indes wird man kaum sagen können, daß die Frage nach der Gültigkeit der Koinzidenzmethode durch diese Arbeiten streng beantwortet ist. Es wäre denkbar, daß einzelne Gitter für das Verfahren brauchbar wären, andere nicht. Ferner ist die eigentliche Natur des Vorganges, der die Ungültigkeit der Gleichung $m_1 \cdot \lambda_1 = m_2 \cdot \lambda_2$ bewirken soll, auch durch die Arbeit von Michelson nicht völlig aufgeklärt. Endlich könnte eine Reihe anderer Vorgänge scheinbare Fehler hervorrufen, die die Abweichungen innerhalb derselben Ordnung übersteigen. Es zeigt sich nämlich, daß die Genauigkeit der Interpolation vielfach bedeutend überschätzt wird. Selbst bei Aufnahmen mit großen Gittern ist eine Genauigkeit von 0,001 A.-E. nur zu erreichen, wenn man ausschließlich Aufnahmen allerersten Ranges benutzt. Messungen an derselben Platte und zwischen denselben Normalen liefern natürlich Werte, die bedeutend bessere Übereinstimmung zeigen; allein bei Interpolation zwischen verschiedenen Platten treten Abweichungen auf, die die Hundertstel erreichen, auch dann schon, wenn die Platten für eine weniger genaue Untersuchung keine Mängel aufweisen.

Dazu kommt, daß der Vergleich zwischen zwei verschiedenen Ordnungen im allgemeinen mit größeren Fehlern behaftet ist als die Messung innerhalb derselben Ordnung. Der Charakter der Linien in zwei verschiedenen Bereichen des Spektrums von erheblichem Abstande ist in den meisten Fällen sehr verschieden und desgleichen die photographische Wirksamkeit. Bei der Anwendung der Koinzidenzmethode am Gitter ist man aber darauf angewiesen, Spektralbereiche von erheblichem Abstande zu benutzen, um die zu exakten Messungen erforderliche lineare Dispersion zu erreichen, da man in sehr hohen Ordnungen nicht arbeiten kann. Es ist wohl kaum möglich, bei großen Gittern über die dritte und vierte Ordnung hinauszugehen. Die Differenz der Wellenlängen beträgt also mindestens 1000 A.-E. Die Folge davon ist, daß die Expositionszeiten für die beiden verschiedenen zur Koinzidenz gebrachten Spektralbereiche sehr verschieden sind, und es hält daher auch schwer, den zu vergleichenden Linien dieselbe Schärfe, denselben Grad der Schwärzung und denselben Durchschnittswert der Emission der Lichtquelle zu geben, da ja z. B. das Licht des Eisenbogens hinsichtlich der Umkehr und Beschaffenheit der Linien von Augenblick zu Augenblick wechselt. Dies alles führt zu dem Schlusse, daß die Genauigkeit beim Vergleich verschiedener Ordnungen nicht so groß ist wie bei der Interpolation in derselben

Ordnung. Es bedarf daher mindestens einer genauen Untersuchung über die Beschaffenheit der Platte, ehe sie zu einer so scharfen Prüfung der Methode gebraucht wird, wie sie von Kayser vorgenommen ist. Diese Prüfung der Güte einer Platte kann wieder nicht anders vorgenommen werden als durch Interpolation innerhalb jeder einzelnen Ordnung zwischen verschiedenen Normalen. Liefert dies Verfahren übereinstimmende Werte, so ist die Platte als gut zu bezeichnen, und wenn dies in verschiedenen Ordnungen der Fall ist, kann man an ihr eine Prüfung der Methode vornehmen.

Nach alledem wird man nicht sagen können, daß die Fehlerhaftigkeit der Koinzidenzmethode an sich bewiesen ist, da aus den angeführten Gründen Fehler von 0,03 Å.-E. zuletzt noch erklärlich wären.

Auf der anderen Seite besitzt die Koinzidenzmethode eine Reihe von Vorzügen. Sie kann nicht nur, wie das durch Rowland geschehen ist, zur Bestimmung von Normalen benutzt werden, sondern liefert auch, namentlich im Rot, ein äußerst bequemes Mittel zur Messung von Spektren, da sie gestattet, in nahezu der Hälfte des Spektrums ohne fremde Normalen auszukommen.

Aus diesem Grunde schien es der Mühe wert, die Brauchbarkeit der Methode mit Hilfe der neuen, nach der Untersuchung von Kayser veröffentlichten Messungen von Fabry und Buisson zu prüfen, da hier eine größere Anzahl von Normalen gegeben ist, als Kayser zur Verfügung standen. Ich hoffte zugleich im Falle des Auftretens eines Ordnungsfehlers Aufschluß zu gewinnen über seine Ursache, und zwar im Sinne der von Michelson aufgestellten Theorie.

Es wäre wünschenswert gewesen, daß zu dieser Untersuchung bessere Hilfsmittel zur Verfügung gestanden hätten. Das benutzte Gitter besitzt aber nur eine mittlere Dispersion. Es ist durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Professor J. S. Ames Herrn Professor H. Konen, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, überlassen worden. Die geringere Dispersion bringt zwar den Vorteil mit sich, daß höhere Ordnungen verglichen werden können, aber Messungen von derselben Präzision wie mit großen Gittern lassen sich damit kaum erreichen.

Da man aber, wie oben erwähnt, allgemein behaupten darf, daß für viele praktische Zwecke, das ist also die Identifizierung von Linien, die Analyse von seltenen Erden beispielsweise und selbst

für die meisten Bestimmungen der Bewegungen im Visionsradius, eine Kenntnis der Wellenlänge bis auf 0,01 A.-E. genügt und da es ferner bei Aufnahmen mittlerer Güte kaum möglich ist, durch Interpolation eine größere Genauigkeit zu erreichen, so habe ich die Untersuchung nach folgendem Plane ausgeführt:

Als Grenze für den größten zulässigen Fehler ist 0,01 A.-E. gesetzt. Ich habe untersucht, ob das zur Verfügung stehende Gitter bei Wellenlängenmessungen nach der Koinzidenzmethode Fehler von größerem Betrage als der angeführten Grenze liefert und darauf zu entscheiden versucht, ob irgend welche Änderungen in den Versuchsbedingungen, wie z. B. Abblenden des Spaltes, Auswahl von Gitterzonen, auf das Verfahren von Einfluß sind.

Wenn sich zeigen sollte, daß dies nicht der Fall ist, daß also innerhalb der angegebenen Grenzen die Methode brauchbar ist, so wird der Schluß gestattet sein, daß jedenfalls Gitter existieren, welche für relative Bestimmungen nach der Koinzidenzmethode mit einer bei allen praktischen Zwecken hinreichenden Genauigkeit brauchbar sind und es wird sich für alle Besitzer solcher Apparate als lohnend erweisen, ihr Instrument einer Prüfung zu unterwerfen. Damit ist zugleich die Möglichkeit gegeben, die Methode auch weiterhin zur Bestimmung von Wellenlängen zu benutzen und sie auch zum Ausgleich und zur Prüfung der tertiären Normalen zu verwenden.

Beschreibung der Aufstellung und der Apparate.

Über die Versuchsanordnung kann ich mich kurz fassen, da sie durch die benutzten Apparate an sich bereits gegeben ist. Das Konkavgitter mit einem Krümmungsradius von rund 396 cm besaß eine geteilte Fläche von 11,5 cm Länge und 4,3 cm Höhe mit 10000 Strichen pro Zoll. Es ist im Besitz der John Hopkins University in Baltimore und, wie bereits bemerkt, von Herrn Professor J. S. Ames in liebenswürdiger Weise für mehrere Jahre geliehen worden. Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle für diese Liebenswürdigkeit den schuldigen Dank auszusprechen.

Das Gitter ist auf der einen Seite in der ersten und zweiten Ordnung, auf der anderen in der ersten und dritten Ordnung besonders lichtstark. Es besitzt eine ziemlich gute Definition, zeigt aber starke Geister und steht immerhin den Rowlandschen Gittern allererster Qualität erheblich nach. Seine verhältnismäßig große Konstante brachte es mit sich, daß man Koinzidenzen höherer

Ordnung benutzen kann bei nicht zu großem Beugungswinkel. Es wurde häufiger gereinigt durch Abwaschen mit verdünntem Ammoniak, darauffolgendes Trocknen und Abpudern mit feinster Schlemmkreide.

Die Kassette war vom Mechaniker des hiesigen Institutes angefertigt und wich von der üblichen Konstruktion ab durch die Art der Befestigung der Platten. Die photographischen Platten werden durch eine Reihe von Bügeln mit Schrauben festgehalten. Diese wieder drücken auf zwischenliegende Metallplatten und diese auf eine biegsame Unterlage von Kork, die die Platte auf die richtige Krümmung preßt.

Als Platten verwendete ich gewöhnliche und orthochromatische Schleußner-Platten auf extradünnem Glas, die sogar bequem eine Krümmung von 150 cm Durchmesser (75 cm Radius!) vertragen und mit Pinacyanol sensibilisierte Platten der Firma Wratten und Wainwright. Sämtliche Aufnahmen wurden in der gleichen Weise in einer Mischung von Glyzin und Metol entwickelt.

Der Spalt, der von der Firma Toepfer & Sohn in Potsdam bezogen war, besitzt Iridiumbacken und entspricht den auch sonst bei den Toepferschen Apparaten verwendeten Konstruktionen von Spalten.

In Ermangelung eines geeigneten Raumes und der Mittel zur Schaffung einer so vortrefflichen Aufstellung, wie sie für die großen Rowlandschen Gitter des Bonner physikalischen Institutes von Herrn Professor Konen[14]) ausgeführt und beschrieben ist, mußte mit einer improvisierten Aufstellung gearbeitet werden. Sie bestand darin, daß das Gitter auf einer in die Wand gemauerten Steinkonsole angebracht war, während Kamera und Spalt auf je einem Steinpfeiler montiert waren. Zur Verbindung und zum Lichtschutz diente ein Gerüst aus dünnen Holzstäben, die mit schwarzem Filztuch überzogen waren.

Die Mängel dieser Aufstellung, die sich dazu in der ersten Etage des Institutes befindet, liegen auf der Hand. Zunächst sind die drei Hauptteile nicht starr miteinander verbunden und somit ständigen Verrückungen durch Erschütterungen innerhalb des Institutes ausgesetzt. Sodann ist es notwendig, bei Benutzung verschiedener Ordnungen und Teile der Spektren den Steinpfeiler mit dem Spalte ganz aus seiner Stellung zu verschieben und neu aufzubauen. Weiter ist das Gitter starken Temperaturänderungen ausgesetzt, durch welche die Definition der Linien bedeutend ver-

schlechtert wird. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit beträchtlich herabgesetzt, was vielfach nicht genügend beachtet wird. Es ist leicht zu zeigen, daß Temperaturänderungen von 1° unter Umständen das praktische Auflösungsvermögen auf die Hälfte herabdrücken können. Endlich war durch diese Gitteraufstellung, die fast den ganzen zur Verfügung stehenden Raum einnimmt und dazu noch mit der Aufstellung eines kleineren Gitters in halber Höhe verbunden werden mußte, der Raum aufs äußerste beengt. Zur Erzielung brauchbarer Aufnahmen mußte daher sowohl die Tageszeit wie der Temperaturgang sorgfältig gewählt werden und es war erforderlich, fast nach jeder Aufnahme eine Nachjustierung auszuführen. Für sehr lange dauernde Anfnahmen, die sich über Stunden und Tage erstrecken, würde eine derartige, durch die Bescheidenheit des Raumes und der Mittel diktierte Improvisation natürlich unzureichend sein. Anders ist es, falls es sich um kurze Expositionszeiten handelt. Die höchsten von mir benutzten Belichtungszeiten belaufen sich im roten Teil auf $^3/_4$ Stunden; je nach Ordnung und Bezirk des benutzten Spektrums konnte damit bis auf wenige Minuten heruntergegangen werden. Unter diesen Umständen ließen sich eine Reihe guter Aufnahmen erzielen, wenn auch manche mißglückte. Das Verfahren bei der Aufnahme selbst wechselte je nach dem benutzten Spektralbereich und den zur Koinzidenz zu bringenden Ordnungen. Wenn gleichzeitig zwei Wellenlängen aufzunehmen waren, von denen die eine dem roten, die andere dem blauen Teil des Spektrums angehörte, so wurde zur Ausschaltung des kurzwelligen Bereiches ein Kaliumbichromatfilter benutzt, und außerdem die kurze Exposition dieser Linien auf zwei Teile verteilt, zu Beginn und zum Schluß der Aufnahme der langen Wellen.

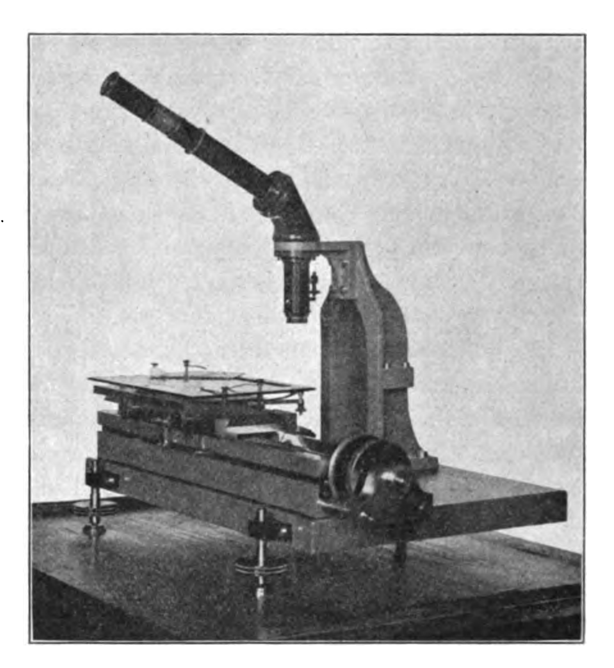
Als Lichtquelle benutzte ich einen Eisenbogen, der in genau der gleichen Weise betrieben wurde, wie ihn Fabry und Buisson bei Aufnahme ihres Atlas und zugleich bei der Ausmessung der sekundären Normalen verwendeten; d. h. also, es wurden Eisenstäbe von rund 1 cm Durchmesser verwendet; der Strom betrug 5—6 Amp. und die Spannung 220 Volt. Um ein gleichmäßiges Brennen zu erzielen, wurde das von Pfund[15]) empfohlene Verfahren angewendet, auf der Anode einen Tropfen geschmolzenen Eisenoxyds anzusammeln und den Bogen zwischen diesem und dem anderen Stabe brennen zu lassen. Mittels einer Quarzlinse wurde ein vergrößertes Bild des Bogens auf den Spalt entworfen. Mit besonderer Sorgfalt wurde darauf geachtet, daß das Gitter stets voll beleuchtet

war und daß die von der Gittermitte zur Spaltmitte gehende Gerade den Bogen traf. Dagegen wurde davon abgesehen, die Unterschiede zu berücksichtigen, die zwischen den verschiedenen Teilen des Bogens bestehen und welche die Linien in verschiedenen Phasen des Brennens zeigen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Meßbarkeit einzelner Linien von der benutzten Stelle des Bogens und von der Art des Brennens abhängig ist. Da jedoch bisher keine Unterscheidung in dieser Richtung gemacht worden ist und da ferner die Praxis die Eisenlinien ohne eine solche Untersuchung als Normalen verwendet, so schien es mir angebracht, sie auch bei der vorliegenden Frage zu vernachlässigen. Die Auswahl der zu messenden Linien wurde so getroffen, daß sie im Bereich der Normalen von Fabry und Buisson lagen und die Benutzung möglichst niedriger Ordnungen gestatteten. Dadurch empfahl es sich von selbst, bei dem vorliegenden Gitter die Koinzidenz der zweiten und dritten Ordnung zu benutzen, bei welcher man den Bereich von 6000—6500 A.-E. zweiter Ordnung vergleichen kann mit 4100 bis 4400 A.-E. dritter Ordnung. Freilich macht sich hier der Unterschied der Empfindlichkeit störend bemerkbar, da das Rot eine etwa zehnmal so lange Belichtungszeit erfordert als das Blau der höheren Ordnung. Mit der Zunahme der Belichtungszeit wächst aber die Wahrscheinlichkeit von Störungen durch Erschütterungen, Temperaturänderungen und Änderungen im Bogen selbst. Immerhin wurde eine größere Zahl von guten Aufnahmen erhalten, die entweder die zweite oder die dritte Ordnung allein oder auch beide Ordnungen zusammen enthielten. Da die Messungen begonnen wurden, bevor die Durchschnittswerte der Normalen von der Solar Union angenommen waren, ferner vor der Ausmessung des Eisenspektrums durch Kayser, so mußte ich die Normalen von Fabry und Buisson benutzen und da diese zu weit auseinander liegen, durch Interpolation zwischen ihnen ein System von tertiären Normalen schaffen, auf welches die Methode angewandt werden konnte. So zerfiel die Messung in zwei Teile: 1. die Messung von tertiären Normalen in je einer Ordnung und 2. die Messung zwischen verschiedenen Ordnungen.

Zur Ausmessung diente eine neue Meßmaschine, die nach den Angaben von Herrn Professor Konen von dem Mechaniker Heele in Berlin erbaut war und aus den Mitteln der Hittorf-Stiftung für das hiesige Institut beschafft worden war. Die Konstruktion dieser Maschine ist aus Fig. 1 ohne weiteres verständlich. Ein geknicktes



Mikroskop ist in möglichst starre Verbindung mit einer abgehobelten gußeisernen Platte gebracht. Darauf befindet sich die Schraubenführung. Die Schraube bewegt einen Schlitten, auf dem ein zweiter mit zwei Schrauben festgeklemmt werden kann. Auf diesem letzten Schlitten kann die zu messende Platte durch geeignete Federn festgehalten werden. Der Kopf der Schraube trägt eine versilberte Teilung in 500 Intervalle. Da eine volle Umdrehung den Schlitten um 0,5 mm fortbewegt, entspricht einem Intervall am Kopfe 0,001 mm.



Figur 1.

Der Apparat ist verhältnismäßig einfach und billig, verglichen mit anderen Konstruktionen von Meßmaschinen und ließ daher nicht die allerhöchsten Anforderungen an die Genauigkeit stellen. Eine Probe zeigte, daß die Schraube in der Tat erhebliche fortschreitende wie periodische Fehler besaß. Es gelang jedoch, die Fehler in einem für die Praxis und im Verhältnis zu den Einstellungsfehlern hinreichenden Betrage zu eliminieren.

Vor der Benutzung wurde die Meßmaschine einer genauen Untersuchung unterzogen. Da die dabei verwendete Methode anscheinend in physikalischen Kreisen wenig benutzt worden ist, so

mag eine kurze Beschreibung folgen. Das Verfahren ist das von W. Zurhellen[16]) angegebene. Die Messung beruht darauf, daß man einen in nahezu gleiche Intervalle geteilten Hilfsmaßstab, dessen Intervalle ungefähr gleich einer ganzen Anzahl von Schraubenumdrehungen sind, mit der Schraube ausmißt. Man kombiniert dabei beide Teilungen so miteinander, daß jeder Teilstrich der Hilfsskala jedem Teilpunkte der Schraube einmal gegenübersteht. Man stellt also etwa zuerst mit dem ersten und zweiten Schraubenpunkt auf die beiden letzten Teilstriche der Skala ein. Darauf wird die Hilfsskala um ein ganzes Intervall verschoben, so daß nun je drei Teilstriche sich gegenüberstehen. Die zweite Serie von Ablesungen enthält also drei Einstellungen. In dieser Weise wird nach jeder Serie die Skala stets um ein Intervall verschoben, bis schließlich die beiden ersten Skalenstriche mit den beiden ersten Schraubenpunkten zusammengebracht werden. Die Schraube enthalte n Intervalle, also $(n+1)$ Teilpunkte. Der Hilfsmaßstab hat dementsprechend nur n Teilstriche und $(n-1)$ Intervalle. Führt man in der angegebenen Weise alle möglichen Kombinationen der Schraubenpunkte und Teilstriche aus, so ergeben sich $2(n-1)$ verschiedene Lagen der Skala und ebenso viele Serien von Einstellungen. Diese Serien zerfallen in zwei Gruppen. Die Einstellungen der ersten Gruppe beginnen alle mit dem Anfangspunkt, die der zweiten schließen sämtlich mit dem Endpunkt der Schraube. Die Gesamtzahl der Einstellungen ergibt sich als $n(n+1)-2$. Zur weiteren Erläuterung des Verfahrens diene die folgende von Zurhellen angegebene Tabelle (Tabelle 1):

Man denke sich nun eine ideale Schraube von absolut gleicher Ganghöhe und ebenso eine Skala mit streng gleichen Intervallen. Die Fehlerbestimmung hat dann das Ziel, die Abweichungen der vorhandenen Skalen von den gedachten, streng genauen festzustellen. Eine Einstellung, die man mit dem $p$ten Teilpunkt der vorhandenen Schraube macht, wird sich von der streng richtigen Einstellung mit der fingierten Schraube um einen gewissen von p abhängigen Betrag μ_p unterscheiden. μ_p bedeutet also die Korrektion, die man an der Ablesung anbringen muß, um die Einstellung mit der idealen Schraube zu erhalten. Entsprechend bedeute v_q die Korrektion des $q$ten Skalenstriches, d. h. den Betrag, um den eine Einstellung auf diesen Strich vergrößert werden muß, damit man die Einstellung auf den entsprechenden Teilstrich der idealen Skala erhält. (p, q) bezeichne jetzt die Einstellung des $p$ten Schraubenpunktes auf den

Tabelle 1. Die Messungen.

Anfang der Serie	Schr. 0	0	0	. . .	0	1	2	. . .	n-2	n-1
Ende der Serie	**Schr. 1**	**2**	**3**	**. . .**	**n-1**	**n**	**n**	**. . .**	**n**	**n**
Skala 0					(0,0)	(1,0)	(2,0)	. . .	(n-2, 0)	(n-1, 0)
1					(1,1)	(2,1)	(3,1)	. . .	(n-1, 1)	(n, 1)
2					(2,2)	(3,2)	4,2	. . .	(n, 2)	
:			(0, n-4)		:	:	:	: : :		
n-3		(0, n-3)	(1, n-3)	. . .	(n-3, n-3)	(n-2, n-3)	(n-1, n-3)			
n-2	(0, n-2)	(1, n-2)	(2, n-2)	. . .	(n-2, n-2)	(n-1, n-2)	(n, n-2)			
n-1	(1, n-1)	(2, n-1)	(3, n-1)	. . .	(n-1, n-1)	(n, n-1)				

Tabelle 2. Auswertung nach A.

Skala	Schraube 1	Schraube 2	.	Schraube n-1	Summe
0	$\mu_1-\mu_n+\nu_0-\nu_{n-1}$	$\mu_2-\mu_n+\nu_0-\nu_{n-2}$	.	$\mu_{n-1}-\mu_n+\nu_0-\nu_1$	$\sum_0^n\mu-\mu_0-n\mu_n+n\nu_0-\sum_0^{n-1}\nu$
1	$\mu_1-\mu_0+\nu_1-\nu_0$	$\mu_2-\mu_n+\nu_1-\nu_{n-1}$	.	$\mu_{n-1}-\mu_n+\nu_1-\nu_2$	$\sum_0^n\mu-2\mu_0-(n-1)\mu_n+n\nu_1-\sum_0^{n-1}\nu$
2	$\mu_1-\mu_0+\nu_2-\nu_1$	$\mu_2-\mu_0+\nu_2-\nu_0$	.	$\mu_{n-1}-\mu_n+\nu_2-\nu_3$	$\sum_0^n\mu-3\mu_0-(n-2)\mu_n+n\nu_2-\sum_0^{n-1}\nu$
:	:	:	:	:	:
n-2	$\mu_1-\mu_0+\nu_{n-2}-\nu_{n-3}$	$\mu_2-\mu_0+\nu_{n-2}-\nu_{n-4}$		$\mu_{n-1}-\mu_n+\nu_{n-2}-\nu_{n-1}$	$\sum_0^n\mu-(n-1)\mu_0-2\mu_n+n\nu_{n-2}-\sum_0^{n-1}\nu$
n-1	$\mu_1-\mu_0+\nu_{n-1}-\nu_{n-2}$	$\mu_2-\mu_0+\nu_{n-1}-\nu_{n-3}$		$\mu_{n-1}-\mu_0+\nu_{n-1}-\nu_0$	$\sum_0^n\mu-n\mu_0-\mu_n+n\nu_{n-1}-\sum_0^{n-1}\nu$
Summe	$n\mu_1-\mu_n-(n-1)\mu_0$	$n\mu_2-2\mu_n-(n-2)\mu_0$	.	$n\mu_{n-1}-(n-1)\mu_n-\mu_0$	$n\sum_0^n\mu-\frac{\mu(n+1)}{2}\mu_0-\frac{n(n+1)}{2}\mu$

$q$ten Skalenstrich, wie sie mit den vorhandenen Maßstäben erhalten wurde. Da nur die letzten Stellen der erhaltenen Ablesung für die Berechnung in Betracht kommen, sollen im folgenden unter der Bezeichnung (p, q) nur die letzten Dezimalen verstanden werden. Man sieht leicht ein, daß die Dezimalen der entsprechenden Einstellung mit den fingierten Skalen gegeben sind durch den Ausdruck $(p, q) + \mu_p + \nu_q$. Wenn die Messungen innerhalb einer Serie fehlerlos wären, müßte $(p, q) + \mu_p + \nu_q = C_r$ konstant sein. Man subtrahiert nun die Dezimalen jeder beobachteten Einstellung von der Ablesung derselben Serie, die mit dem ersten, beziehungsweise letzten Schraubenpunkt gemacht worden ist. Die Differenz zweier derartiger Messungen ist $(p, q) - (p + r, q + r) = \mu_{p+r} - \mu_p + \nu_{q+r} - \nu_q$. Diese Differenzen ordnet man in eine neue Tabelle und summiert zugleich alle Horizontal- und Vertikalreihen (siehe Tabelle 2).

Den Übergang von der gegebenen Schraube zur fingierten lege man nun fest durch die Beziehung $\mu_0 = \mu_n = M$, wobei man die willkürliche Größe $M = 0$ setzen kann. Die Werte der vertikalen Summen sind dann $n\,(\mu_p - M)$; die Summen der horizontalen Reihen ergeben sich als

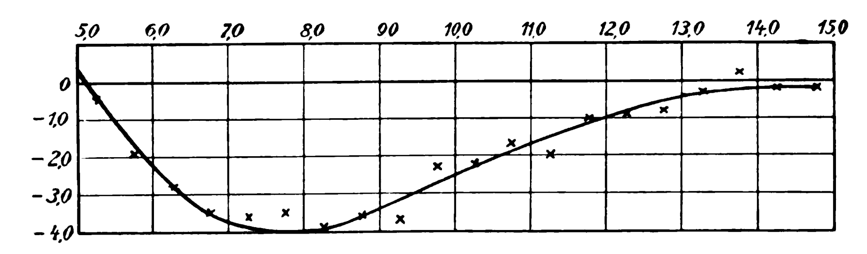
$$\sum_{p=0}^{n} (\mu_p - M) - \sum_{q=0}^{n-1} (\nu_q + n\,\nu_q) = K + n\,\nu_q\,.$$

Die Konstante K legt den Nullpunkt der Skalenfehler fest und kann daher ebenfalls gleich Null gesetzt werden. Man erhält also aus den Summen direkt die einzelnen Fehler μ_p und ν_q. Eine andere Auswertungsmethode sowie die algebraische Formulierung der Lösung findet man in der angeführten Originalarbeit.

Der Vorteil des Verfahrens liegt, wie sich bereits ergeben hat, darin, daß es gleichzeitig auf verhältnismäßig einfachem Wege die Fehler der Schraube und der Skala mit einer praktisch ausreichenden Genauigkeit liefert. Bei der Anwendung der Methode wurde jede Einstellung viermal ausgeführt, indem mit der Schraube je zweimal in der einen und anderen Richtung auf die Teilstriche des Maßstabes eingestellt wurde. Ein etwa vorhandener toter Gang der Schraube wurde bei sämtlichen Messungen in der bekannten Weise eliminiert.

Zunächst wurden nach dem dargestellten Verfahren die fortschreitenden Fehler der Schraube bestimmt. Da voraussichtlich die Fehler der Schraubenenden erheblich größer waren als in der Mitte, so wurde nur der mittlere Teil der Schraube bei den Messungen

benutzt. Es genügte daher auch, die Fehler des mittleren Teiles allein festzulegen. Es wurde auf der Schraube die Strecke von 4,5 cm bis 15,0 cm mit der Hilfsskala verglichen. Als solche diente der Maßstab eines Zeißschen Komparators, den der Direktor des physikalischen Institutes der Universität Bonn, Herr Geh.-Rat Kayser, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte. Es wurde das Intervall von 0 bis 10 cm dieses Maßstabes mit der Schraube ausgemessen. Dazu wurden auf der Schraube 21 Intervalle von je $^1/_2$ cm Länge und auf der Skala zwanzig Intervalle von der gleichen Länge gewählt. Die berechneten Korrektionen ordneten sich in der folgenden Kurve an (Fig. 2). Es zeigt sich, daß die fortschreitenden Fehler im Maximum $^4/_{1000}$ mm erreichen. Da aber bei den meisten



Figur 2.
Fortschreitende Schraubenfehler. Einheit 0,001 mm.

Messungen nur kürzere Strecken der Schraube benutzt wurden, verlief der in Betracht kommende Teil der Fehlerkurve nahezu geradlinig. Es kam hinzu, daß die Einstellungsfehler vielfach einen bedeutend höheren Betrag als die Fehler der Schraube erreichten; da außerdem die Messungen in der weiter unten beschriebenen Weise untereinander ausgeglichen wurden, erübrigte es sich vollkommen, die fortschreitenden Fehler für sich zu berücksichtigen.

Die Bestimmung der periodischen Fehler der Schraube wurde nach zwei Methoden ausgeführt. Zunächst wurde das Verfahren von Zurhellen benutzt; eine weitere Prüfung der Fehler wurde mit Hilfe einer 1 mm langen in Hundertstel Millimeter geteilten Skala der Firma Zeiß vorgenommen. Die Teilstriche dieses Maßstabes waren bis auf 0,001 mm genau. Beide Verfahren lieferten eine sinusartige Kurve. Es erübrigte sich jedoch diese Korrektionen an den Messungen anzubringen, da bei der Mittelbildung die Fehler herausfielen.

(Fortsetzung folgt in Heft 11.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

W. H. Idzerda. Leerboek der algemeene Fotografie. I. III. Amsterdam 1909, S. L. van Looy.

Der erste Teil (112 S. mit 50 Abb.) des modern gehaltenen Werkes bringt die Grundbegriffe der geometrischen und speziell der photographischen Optik, die Beschreibung der Hilfsmittel sowie Erörterungen über das Wesen und die erforderlichen Eigenschaften des Photogramms. Teil III (178 S. mit 292 Abb.) enthält eine eingehende Schilderung der verschiedenen Objektivtypen und der Geschichte ihrer Entwicklung. Nach dem Erscheinen der übrigen Teile werden wir ausführlich auf das Werk zurückkommen. K. Schaum.

Heinrich Keßler. Die Photographie. 4. Aufl. 157 S. mit 42 Abb. und 3 Taf. Sammlung Göschen Nr. 94. Leipzig 1911.

Die seit dem Erscheinen der dritten Auflage des bekannten Leitfadens neu geschaffenen Methoden bzw. die wesentlichen Verbesserungen älterer Verfahren (Ölfarbendruck, Askaudruck, Autochromprozeß u. a.) sind eingehend erörtert worden. Die Darstellung ist, wie auch in den früheren Ausgaben, klar und den Bedürfnissen des Praktikers entsprechend gehalten. K. Schaum.

W. Zimmermann. Die Photographie. 164 S. mit zahlreichen Abb. u. Taf. (Naturwissenschaftliche Bibliothek für Jugend und Volk, herausgeg. von K. Höller u. G. Ulmer.) Leipzig, Quelle & Meyer. O. J. M. 1,80.

Diese Einführung in die physikalischen und chemischen Grundlagen der Photographie erfreut durch große Klarheit; dabei beschränkt sich der Verf. nicht, wie es sonst in den für Anfänger bestimmten Leitfäden meist üblich ist, auf Arbeitsvorschriften, sondern er sucht auch den Mechanismus der wichtigsten photographischen Prozesse vom Standpunkt der Ionenlehre usw. aus darzulegen. K. Schaum.

E. König. Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten. 76 S. mit 2 Fig. u. 16 Taf. (Phot. Bibl. Nr. 25.) Berlin 1909, Gustav Schmidt. M. 2,25.

Wenn ein so erfahrener Praktiker, wie der Verfasser, eine Monographie über ein wichtiges photographisches Spezialfach darbietet, darf man von vornherein überzeugt sein, einen zuverlässigen Ratgeber zu finden. Dieser Erwartung entspricht die Schrift in vollem Maße; für alle Gebiete, für die das Arbeiten mit käuflichen und besonders mit selbsthergestellten sensibilisierten Platten in Frage kommt, findet der

Interessent zuverlässige Angaben. Die Diagramme über die spektrale Absorption der wichtigsten Farbstoffe, die Tabellen über die Allgemeinempfindlichkeit und über das Verhältnis Blauempfindlichkeit: Rotempfindlichkeit gangbarer ortho- bzw. panchromatischer Platten u. a. werden ganz besonders willkommen sein. K. Schaum.

P. Hanneke. Die Herstellung von Diapositiven. 2. Aufl. 128 S. mit 32 Abb. (Phot. Bibl. Nr. 20.) Berlin 1909, Gustav Schmidt.

Gegenüber der vorigen Ausgabe hat die neue Bearbeitung Ergänzungen in den Entwicklungs- und Tonungsvorschriften, in den Angaben über das Arbeiten mit Autochromplatten u. a. erfahren. Bei der großen Bedeutung der Diapositivherstellung für Unterricht, Dreifarbenphotographie usw. wird das empfehlenswerte Buch seinen Leserkreis gewiß schnell erweitern. K. Schaum.

P. Eichmann. Photographische Belichtungstabelle „Helios". 73 S. Berlin 1908. Gustav Schmidt.

Aus den mitgeteilten Tabellen sind für eine auszuführende Aufnahme die Koeffizienten der Beleuchtung, des Gegenstandes, des Objektivs und der Plattenempfindlichkeit zu entnehmen; durch eine mittels drehbarer Scheiben vorzunehmende mechanische Kombination dieser Koeffizienten wird die erforderliche Belichtungszeit gefunden.

K. Schaum.

F. Schmidt. Was die meisten Amateur- und manche Fachphotographen nicht wissen. 175 Seiten. Leipzig 1911, O. Nemnich.

Dem Titel nach könnte man vermuten, daß es sich um eine Zusammenstellung von weniger bekannten Tatsachen bzw. Kunstgriffen handelt; das Buch bietet jedoch mehr; es enthält eine große Fülle von Ratschlägen für erfolgreiches Arbeiten, die den mit den Grundlagen der Photographie Vertrauten über die zweckmäßigsten Hilfsmittel und Verfahren recht vollständig informieren. K. Schaum.

A. Mazel. Künstlerische Gebirgs-Photographie. 2. Auflage. 208 S. mit 16 Taf. Berlin 1908, Gustav Schmidt.

Neben Ratschlägen für die Ausführung der bei Gebirgs-Aufnahmen zweckmäßigsten photographischen Verfahren werden ausführliche Darlegungen über die künstlerischen Gesichtpunkte gegeben.

K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 11.

Die Brauchbarkeit der Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen.

Von

Franz Papenfus.

Mit 2 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 10.)

Die Bestimmung tertiärer Normalen.

Es lag der Gedanke nahe, die beabsichtigte Prüfung der Koinzidenzmethode direkt mit Hilfe der von Fabry und Buisson bestimmten sekundären Normalen vorzunehmen. Dieser Versuch wurde anfangs auch ausgeführt; es erhoben sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten. Zunächst besitzen die einzelnen Normalen, namentlich in verschiedenen Ordnungen, oft eine recht verschiedene Definition, so daß der Vergleich nur schwer auszuführen ist. Ferner ist in sehr linienreichen Spektralbezirken eine genaue Identifizierung nur schwer möglich. Endlich liegen die Normalen ziemlich weit auseinander, so daß einerseits die Prüfung der Interpolation nicht leicht ausführbar ist, andererseits die Linearität des Maßstabes nicht genügend gesichert erscheint. Um die Identifizierung der Linien mit Hilfe der vorhandenen Tabellen ausführen zu können und um Umrechnungen zu ersparen, wurde folgender einfacher Ausweg versucht. Ich folgte dem Vorschlage J. Hartmanns[17]) und benutzte bei den Messungen das von ihm vorgeschlagene „definitive Rowlandsche System“. Bekanntlich ist dies System von Normalen so gewählt, daß die Abweichungen der Normalen von Fabry und Buisson von den Rowlandschen Normalen des Sonnenspektrums in jedem Bezirk ein Minimum sind. Infolgedessen lassen sich die zwischen den von Hartmann umgerechneten Normalen interpolierten Linien unmittelbar mit den Werten von Rowland und Kayser oder Exner und Haschek vergleichen und identifizieren. Da ferner

die Abweichungen der Rowlandschen, beziehungsweise Kayserschen Normalen von den Werten der sekundären Normalen von Fabry und Buisson periodisch sind und im allgemeinen kontinuierlich verlaufen, so lassen sich auch die Korrektionen anwenden, die Hartmann für die Normalen von Kayser berechnet hat, d. h. diese Werte lassen sich mit gewisser Annäherung auf das neue System korrigieren. Auf diesem Wege wäre eine angenäherte Kontrolle für die Richtigkeit der Interpolation von Wellenlängen ermöglicht. Es zeigte sich jedoch, daß auch dies Verfahren nicht zum Ziele führt. Die umgerechneten Wellenlängen sind nicht zuverlässig genug, um als Grundlage der Ausgleichskurven zu dienen. Sodann kommt man mit den Normalen des Kayserschen Systems an sich nicht aus. Man würde vielmehr ein Gemisch von Normalen benutzen, die teils den Rowlandschen Sonnenlinien teils den Kayserschen Eisennormalen entnommen werden müßten. Aus diesen Gründen wird das ganze Verfahren nicht nur umständlich, sondern auch unsicher wegen der Inhomogenität und Unzuverlässigkeit der dabei erhaltenen Normalen. Immerhin hat sowohl die eigene Rechnung wie auch die nach Beendigung dieser Arbeit von Kayser veröffentlichte Liste von Eisennormalen gezeigt, daß man bei der Korrektion der Rowlandschen Normalen mit der Addition eines nahezu konstanten Betrages auskommen würde, daß aber diese Größe ziemlich unregelmäßig wechselt, so daß den einzelnen Linien zugleich erhebliche individuelle Fehler anhaften.

Am einfachsten und sichersten erschien es mir daher, die zur Entscheidung der Frage notwendigen tertiären Normalen im Anschluß an die sekundären Normalen von Fabry und Buisson neu zu schaffen. Dazu ist allerdings eine Interpolation zwischen je zwei sekundären Normalen nötig. Da aber die Konstanz des Maßstabes nicht als streng richtig vorausgesetzt werden darf*) und jedenfalls eine Prüfung erfordert, so entschied ich mich für das Verfahren, zwischen zwei durch eine dritte Normale getrennten, d. h. etwa 100 A.-E. auseinander liegenden Normalen zu interpolieren. Einen Anhaltspunkt für die Größe der Abweichung von einem normalen Spektrum liefert dann der für die mittlere sekundäre Normale gefundene Wert. Verwendet man diesen Wert zur Berechnung einer Korrektionskurve, so geht allerdings der individuelle Fehler aller drei Normalen in die Korrektion ein. Dieser Übelstand ist jedoch

*) Vgl. H. Kayser u. C. Runge, Abh. d. Berl. Akad. 1888. S. 33. Note 1. Die Fehler sind von der Größenordnung 0,01 A.-E.

unvermeidlich und wird dadurch unschädlich gemacht, daß sämtliche Normalen in der angegebenen Weise zu je zweien kombiniert und schließlich die Mittelwerte berechnet werden. Der systematische Charakter der Abweichungen geht aus dem gleichbleibenden Vorzeichen hervor. Ich habe dieser Abweichung in der Weise Rechnung getragen, daß ich zum Ausgleich eine Parabel mit vertikaler Achse benutzte. Parameter und Scheitel der Kurve wurden aus den gegebenen Zahlen berechnet, und die Kurve dann gezeichnet. Zu jeder Wellenlänge wurde darauf die entsprechende Korrektion aus der Kurve entnommen.

Bei der Ausmessung der Aufnahmen wurden verschiedene Verfahren der Einstellung versucht, bis ich mich schließlich für eine Einstellung auf beide Ränder einer jeden Linie entschied. Da für die Messungen der ausgeführten Art nur scharfe und symmetrische Linien verwendbar sind, so ist der Einwand, daß unsymmetrische Verbreiterungen die Messungen fehlerhaft machen würden, hinfällig. Jede Messung wurde außerdem zweimal, mit einer Hin- und Herbewegung der Schraube ausgeführt. Außerdem wurde jede Interpolation zwischen denselben Endnormalen auf einer Platte wiederholt, so daß im ganzen bei der gleichen Interpolation auf jede Linie viermal eingestellt wurde. Darauf wurde, wie bereits erwähnt, von der mittleren Normalen aus über die ursprüngliche Endnormale hinweg zu der nächstfolgenden sekundären Normalen interpoliert usw. Auf diese Weise wurde auf einer Platte der Bereich zwischen zwei aufeinander folgenden Normalen viermal ausgemessen und berechnet, wobei jedesmal in beiden Richtungen auf jeden Rand einer Linie eingestellt wurde. Da eine Rechenmaschine nicht zur Verfügung stand, mußten die in Frage kommenden Wellenlängendifferenzen mit Hilfe von 7stelligen Logarithmen berechnet werden. Aus den sämtlichen so erhaltenen Werten wurden die Mittel gebildet und diese als tertiäre Normalen verwendet. Die roten Linien zweiter Ordnung wurden so auf drei verschiedenen Platten gemessen. Der mittlere Fehler der berechneten Mittelwerte erreicht nur in wenigen Fällen den Betrag von 0,01 A.-E. und liegt durchschnittlich bei 0,005 A.-E. Die blauen Linien dritter Ordnung wurden zunächst an zwei Platten, die nur das Spektrum dieser Ordnung enthielten, ausgemessen und berechnet. Es zeigte sich, daß hier der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes, voraussichtlich infolge der größeren linearen Dispersion und der kürzeren Expositionszeiten, durchweg geringer ist.



Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung veröffentlichte Kayser[18]) eine Liste von tertiären Eisennormalen, die er durch Messungen an einem der Bonner Gitter an die sekundären Normalen der Solar Union angeschlossen hatte. Die Genauigkeit dieser Werte ist natürlich bedeutend größer als die der von mir berechneten Werte. Immerhin liegen die Differenzen entsprechender Wellenlängen beider Messungen meistens unterhalb 0,01 A.-E. Ich habe meine Messungen bezogen auf den Mittelwert der von Fabry und Buisson und von Eversheim[19]) bestimmten sekundären Normalen. Die Ergebnisse meiner Messungen stehen in der unten folgenden Tabelle in der ersten Spalte. Die benutzten Ausgangsnormalen weichen insofern von den „I.-A." (Internationale Einheiten), wie sie von der International Union for Solar Research[20]) in Pasadena angenommen sind, ab, als für diese Einheiten der Mittelwert der drei Messungen von Pfund,[21]) Eversheim, Fabry und Perot gewählt ist. Da dieser Beschluß bei Beendigung meiner Untersuchung noch nicht vorlag, stützte ich meine Messungen auf den genannten Mittelwert. Die Differenzen der so benutzten Normalen gegen die adoptierten internationalen Einheiten betragen durchweg nur wenige Einheiten der dritten Dezimale und sind aus der zweiten Spalte zu entnehmen. Bei der von mir erstrebten Genauigkeit von 0,01 A.-E. kommen diese Differenzen nicht in Frage. Ein Unterschied gegen die Normalen von Kayser liegt weiter darin, daß das von mir angewendete Ausgleichsverfahren davon absieht, an den sekundären Normalen selbst Korrektionen anzubringen. Daher stimmen die in der Tabelle angeführten Normalen durchaus mit dem Mittel der Werte von Eversheim und Fabry und Buisson überein, während die Zahlen von Kayser eine Differenz von einigen Tausendsteln gegen die Mittelwerte der drei genannten Beobachter aufweisen. Ich gebe die von mir berechneten Werte mit drei Stellen an, wobei ausdrücklich hervorgehoben sei, daß die Genauigkeit der dritten Stelle nicht angestrebt wurde. Ich gebe in der dritten Spalte die Messungen von Kayser wieder und füge in der vierten die Differenzen meiner Werte gegen die von Kayser berechneten bei. Intensitätsangaben habe ich fortgelassen, da man hierüber in den vorhandenen Atlanten und Listen genügende Angaben findet. Hinzugefügt habe ich außerdem noch die Werte von Rowland[22]) und Exner und Haschek. Für den langwelligen Teil des Spektrums habe ich neben den angeführten Werten noch die Messungen von Kochen[23]) zum Vergleich herangezogen. Die erreichte Genauigkeit beträgt hier an-

geblich 0,005 A.-E. Ein unmittelbarer Vergleich dieser Werte mit den neueren ist jedoch nicht möglich, da Kochen seine Messungen auf die älteren Normalen von Kayser[24]) bezieht. Um die Werte vergleichen zu können, müssen sie auf das neue System korrigiert werden. Dies kann jedoch nur unvollkommen geschehen; denn wie der Vergleich der neuen Normalen von Kayser mit den Rowlandschen Werten zeigt, wechselt die Differenz ziemlich unregelmäßig.

Außerdem stützen sich die Messungen von Kochen auf die Koinzidenzmethode, obwohl nach den Messungen von Kayser die Gültigkeit dieser Methode gerade für die Bonner Gitter bezweifelt werden muß. Es scheint allerdings nach Bemerkungen, die Bachem[25]) in seiner Arbeit über das Zirkonspektrum macht, als ob das Verhalten der Gitter ein anderes ist und doch eine exakte Koinzidenz der verschiedenen Ordnungen stattfindet. Jedoch ist hierüber bisher noch nichts veröffentlicht worden. Jedenfalls läßt sich behaupten, daß die umgerechneten Werte von Kochen schwerlich eine Genauigkeit von mehr als 0,02 A.-E. besitzen können. In der siebenten Spalte sind die Worte eingetragen, die ich erhalten habe, indem ich alle Zahlen von Kochen um den Betrag 0,2 A.-E. verkleinerte, was ungefähr dem Mittel der Abweichungen zwischen den Werten von Rowland und Kayser entspricht. Die Werte von Exner und Haschek sind ebenso um — 0,18 A.-E. korrigiert (siehe Tabelle 3).

Über die Genauigkeit der vorliegenden tertiären Normalen mögen einige Bemerkungen folgen. Man erkennt aus dem vorliegenden Verzeichnis jedenfalls, daß bei Abrundung auf die zweite Dezimale die Fehler meiner Messungen 0,01 A.-E. nicht übersteigen. In den Fällen, wo die Abweichungen größer werden, handelt es sich vielfach um Linien, die aus irgendwelchem Grunde bei der benutzten mittleren Dispersion schlechter meßbar waren. Sie sind bei der Prüfung der Koinzidenzmethode nicht benutzt worden.

Prüfung der Koinzidenzmethode.

Die Linien der vorstehenden Tabellen wurden zur Prüfung der Koinzidenzmethode benutzt. Die Messung geschah in der Weise, daß nach dem oben beschriebenen Verfahren die zwischen je zwei sekundären Normalen dritter Ordnung liegenden tertiären Normalen und die Linien zweiter Ordnung gemessen wurden. Aus den berechneten Werten der tertiären Normalen wurde dann die Korrek-

Tabelle 3.
Langwellige Normalen zweiter Ordnung.

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek	Kochen
6065,493	492	489	−4	709		508
78,470		476	+6	710		498
6102,176		182	+6	392		211
03,194		192	−2	400		224
27,911		927	+16	8,124		934
36,632		628	−4	829		643
37,005		012	+7	210		021
37,700	701	703	+3	915		716
41,774		—		938		782
47,867		844	−23	8,040		854
51,634		633	−1	834		639
57,746		740	−6	945		744
65,381		387	+6	577		378
70,499		—		730		505
73,362		350	−12	553		351
80,213		230	+17	420		224
88,046		—		210		061
91,569	568	568	−1	779		579
6200,340		330	−10	527		329
13,448		438	−10	644		445
15,151		153	+2	360		154
19,296		289	−7	494		299
30,734	734	734	0	943		742
32,668		669	+1	856		691
40,659		666	+7	863		679
46,350		345	−5	535		383
52,565		567	+2	773		592
54,272		269	−3	456		297
56,381		377	−4	572		406
65,147	145	145	−2	348		178
70,242		245	+3	442		263
80,620		631	+11	833		647
90,976		—		91,184		987
97,799		804	+5	8,007		836
6301,526		528	+2	718		585
02,515		522	+7	709		577
15,310		323	+13	517		360
15,806		822	+16	6,028		848
18,029	028	031	+2	239		063
22,703		698	−5	907		734
35,343	341	339	−4	554		386
36,851		850	−1	7,048		911
44,157		164	+7	371		188
55,034		045	+11	246		093
58,678		693	+15	898		709
62,398		—		—		—
80,750		754	+4	958		785
93,613	612	612	+1	820		646
6400,027		036	+9	217		130
08,058		045	−13	233		105
11,676		673	−3	865		841
19,999		—		20,169		0,033

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek	Kochen
6421,358		354	−4	570		409
30,860	859	848	−12	1,066		885
62,750		734	−16	965		778
69,239		—		—		—
75,650		—		—		682
81,890		896	+6	(098)		930
94,994	993	994	0	5,213		5,070
6518,395				599		421
69,248				460		256
75,461				—		—
92,931				3,161		980
93,894				4,121		918
6607,169				—		—
09,151				360		155
22,711				—		—
41,015				—		—
63,521				701		518
71,607				—		—
78,008				235		066

Blaue Normalen dritter Ordnung.

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek
4076,641				794	76,61
78,853				977	78,00
80,206				368	80,22
84,500				647	84,47
85,013				161	84,98
85,304				467	85,28
90,897				—	—
95,974				6,129	—
98,180				335	98,16
4100,750				901	00,72
01,242				421	—
07,491				649	07,47
09,805				953	09,79
14,463				606	14,42
18,548		553	+5	708	18,52
20,211		—		368	20,20
21,814		807	−7	963	21,79
27,637		615	−22	767	27,59
32,062		064	+2	235	32,07
32,904		—		3,062	32,88
33,768		—		—	33,85?
34,258		—		492	34,37?
34,685		684	−1	840	34,65
37,001		003	+2	156	36,98
43,420		421	+1	572	43,41
43,885		873	−12	4,038	43,87

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek
4149,394		—		533	49,35
52,189		—		343	—
53,917		—		4,071	53,91
54,507		506	−1	667	54,49
54,817				976	54,80
56,808		806	−2	970	56,78
70,903		906	+3	1,068	70,91
72,123		—		296	72,11
72,750		—		923	72,72
74,916		—		5,082	74,90
75,636		642	+6	806	75,61
77,619		—		—	77,58
81,758		—		919	81,76
82,372		—		548	82,37
84,895		894	−1	5,058	84,90
87,045		050	+5	204	87,04
87,800		807	+7	943	87,81
91,441		441	0	595	91,44
95,335		—		492	95,32
96,211		—		372	96,22
98,299		307	+8	494	98,29
99,098		099	+1	267	99,07
4202,036		030	−6	198	02,02
03,976		—		4,101	03,97
06,685		—		862	06,69
07,115		—		291	07,13
10,357		357	0	494	10,34
13,659		—		812	13,64
14,191		—		—	—
16,186		185	−1	351	16,15
17,551		—		720	17,52
19,366		365	−1	516	19,34
22,232		220	−12	382	22,22
24,172		—		337	24,16
25,476		—		619	25,44
27,453		440	−13	606	27,42
31,677		—		—	—
33,615		610	−5	772	33,61
35,955		—		6,112	35,93
38,825		824	−1	970	38,80
40,332		—		540	40,34
45,266		—		422	45,25
47,446		437	−9	591	47,39
50,128		129	+1	287	50,13
50,797		789	−8	945	50,81
57,091		—		—	—
60,491		484	−7	640	60,50
62,591		—		—	—
66,030		—		—	—
67,835		828	−7	985	67,82
70,906		—		—	—
71,166		163	−3	325	71,18
71,763		745	−18	934	71,77
73,869		—		4,045	73,89

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek
4275,132		—		—	—
78,194		—		—	78,22
81,101		—		—	—
82,407	408	404	−3	565	82,41
87,924		—		—	—
94,129		124	−5	301	94,14
99,246		243	−3	410	99,22
4304,323		—		—	—
09,379		—		541	09,36
09,795		—		—	—
11,971		—		—	—
15,089	089	089	0	262	15,11
19,255		—		—	—
22,879		—		—	—
25,771		763	−8	939	25,79
27,089		—		274	27,09
27,996		—		8,080	27,91
30,045		—		—	—
37,053		053	0	216	37,06
39,175		—		416	—
45,150		—		—	—
52,741		—		—	52,72
54,171		—		—	—
56,379		—		—	—
61,356		—		—	—
62,701		—		—	—
65,291		—		—	—
69,782		767	−15	941	69,77
73,696		—		727	—
74,278		—		—	—
75,935	934	930	−5	6,107	75,93

Tabelle 4.

Wellenlänge	Ordn. Korr.	Wellenlänge	Ordn. Korr.
6136,6	+3	6301,5	+11
37,7	−7	18,0	+7
57,7	−12	35,3	0
6213,4	+1	36,8	+11
19,2	−13	93,6	−5
30,7	+7	6411,6	+3
46,3	+4	21,3	−3
52,5	−5	30,8	−1
56,3	+15	69,2	−2
65,1	−1	6546,2	+1
		Summe	+14

Mittel +0,0007 A.-E.

tionskurve gezeichnet und alle Wellenlängen graphisch ausgeglichen. Die darauf noch vorhandenen Fehler der Normalen zweiter Ordnung mußten, soweit sie über die gesteckte Fehlergrenze hinausgingen und nicht durch den Charakter der Linie bedingt waren, als Fehler der Koinzidenzmethode angesehen werden. Es zeigte sich, daß ein großer Teil der roten Linien auf den vorhandenen Platten zur Messung ungeeignet waren, so daß zur definitiven Entscheidung schließlich nur zwanzig Linien übrig blieben. Die erhaltenen Korrektionen lagen im Durchschnitt unter der gesetzten Fehlergrenze und gingen nur in wenigen Fällen darüber hinaus. Im Mittel ergab sich als Ordnungskorrektion der Betrag 0,001 A.-E. (siehe Tabelle 4).

Wenn dies Ergebnis auch nur Zufall sein kann und einen sicheren allgemeinen Schluß nicht ziehen läßt, so geht jedenfalls daraus hervor, daß bei dem benutzten Gitter die Koinzidenzmethode innerhalb der festgesetzten Grenze streng gültig und daher zur Interpolation und Messung tertiärer Normalen brauchbar ist. Angesichts dieses Umstandes war es unwahrscheinlich, daß irgendwelche Änderungen in der Art der Aufnahme die Genauigkeit der Koinzidenzmethode beeinflussen würden. Trotzdem wurde ein Versuch in dieser Richtung unternommen. Für diese Prüfung war es vollkommen ausreichend, ein kürzeres Stück des Spektrums auszumessen. Zunächst wurde untersucht, ob der Astigmatismus die Methode fehlerhaft beeinflußt. Zu diesem Zwecke wurde nur ein mittlerer, etwa 2 mm hoher Teil des Spaltes benutzt und die übrigen Teile abgeblendet. Dadurch stieg allerdings die Expositionszeit auf den dreifachen Betrag an. Die Messungen führten im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis, daß eine Ordnungsverschiebung nicht vorhanden ist.

Nach der theoretischen Bemerkung von Michelson schien es denkbar, daß die Verschiebungen in gewissen Zonenfehlern des Gitters ihren Grund haben. Es blieb daher noch zu untersuchen, ob die Verschiebungen für verschiedene Teile des Gitters sich änderte, oder unabhängig von der benutzten Zone war. Mit Hilfe einer passenden Blende wurden verschiedene Zonen des Gitters abgeblendet und nur ein Stück der geteilten Fläche zur Aufnahme benutzt. Auch hier betrug die Expositionsdauer das Dreifache der normalen Zeit. Ein Einfluß dieser Änderung ließ sich mit Sicherheit nicht nachweisen, da zwar die Abweichungen etwas größer wurden, aber immer noch innerhalb der Fehlergrenzen blieben.

Schluß.

Es wäre natürlich in hohem Maße wünschenswert, dieselbe Prüfung auf eine größere Anzahl von Gittern ausdehnen zu können, da die Untersuchung eines einzigen Gitters zur allgemeinen Entscheidung der Frage nicht genügt. Nachdem nunmehr die tertiären Normalen von Kayser vorliegen, ist eine genauere Prüfung der Koinzidenzmethode ohne Schwierigkeiten durchführbar. Es dürfte sich daher empfehlen, daß alle Besitzer von Konkavgittern ihre Instrumente auf die Brauchbarkeit der Methode untersuchen. Nach dem Vorstehenden kann als festgestellt betrachtet werden, daß es jedenfalls Gitter gibt, bei welchen die Methode mit einer für alle praktischen Zwecke genügenden Genauigkeit brauchbar ist. Ob ihre Fehler die Ursache der Fehler des Rowlandschen Systems sind, muß daher als unentschieden bezeichnet werden und könnte jedenfalls nur entschieden werden durch Untersuchung der von Rowland selbst benutzten Gitter, soweit sie noch vorhanden sind. Für die relativen Wellenlängenbestimmungen wird durchweg die Koinzidenzmethode unbedenklich verwendet werden können.

Vorstehende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem langjährigen, hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Konen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die tatkräftige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie für die vielseitigen Anregungen, die er mir zuteil werden ließ.

Literatur.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 716.

2) Ebenda. S. 701.

3) Ebenda. S. 716.

4) H. Kayser, New standards of wave-length. Astroph. Journ. **20.** 1904.

5) A. Perot et Ch. Fabry, Mesures de longueurs d'onde dans le spectre solaire; comparaison avec l'échelle de Rowland. Compt. rend. **133.** 153—154. 1901. — Ch. Fabry et R. Buisson, Mesure de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour établissement d'un système de repères spectroscopiques. Soc. franç. de Phys. 1906. Nr. 248.

6) Transactions of the union for solar research. **I.** Manchester 1905.

7) R. Benoît, Ch. Fabry et A. Perot, Nouvelle détermination du mètre en longueurs d'ondes lumineuses. Compt. rend. **144.** 1082. 1907. — Trans. internat. Un. Sol. Res. **3.** 109—137. 1907.

8) A. Michelson, Détermination expérimentale de la valeur du mètre en longueurs d'onde lumineuses. Trav. et mém. du bureau international des poids et mesures. **11.** 1895.

9) J. Müller, Beobachtungen vom Gipfel des Säntis. Publ. d. Astrophys. Observ. zu Potsdam. **VIII.** 49. 1891.

10) Ch. Fabry and A. Perot, On the corrections to Rowland's wave-lengths. Astrophys. Journ. **19.** 119—120. 1904. — L. Bell, The Perot-Fabry corrections of Rowland's wave-lengths. Astrophys. Journ. **18.** 191—197. 1903.

11) L. Bell, On the discrepancy between grating and interference measurements. Astrophys. Journ. **15.** 157—171. 1902. — J. Hartmann, A revision of Rowland's system of wave-lengths. Astroph. Journ. **18.** 167—190. 1903. — J. Hartmann, Die Verbesserungen der Wellenlängennormalen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **I.** 1903 und **II.** 1904. — L. E. Jewell, The revision of Rowland's system of standard wave-lengths. Astroph. Journ. **21.** 23—24. 1905. — J. S. Ames, Redetermination of standard wave-lengths by interference methods in order to correct Rowland's standards. Washington, Carnegie Inst. Year Book **4.** 1906.

12) H. Kayser, On standards of wave-lengths. Astroph. Journ. **19.** 157 bis 161. 1904 (vgl. auch 4). — Zeitschr. f. wiss. Phot. **2.** 49—57. 1904.

13) A. Michelson, On the spectra of imperfect gratings. Astroph. Journ. **18.** 278—286. 1903.

14) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Z. f. wiss. Phot. **I.** 1903.

15) A. H. Pfund, Metallic arcs for spectroscopic investigations. Astroph. Journ. **27.** 296—299. 1908.

16) W. Zurhellen, Astronom. Nachrichten, 4105—4106. Juli 1906.

17) J. Hartmann, Phys. Zeitschr. **10.** 121—124. 1909.

18) H. Kayser, Standards of third order of wave-length on the international system. Astroph. Journ. **32.** 318—326. 1910.

19) P. Eversheim, Zeitschr. f. wiss. Phot. **5.** 122. 1907.

20) Secondary standards of wave-length international System in the arc spectrum of iron adopted by the Solar Union 1910. Astrophys. Journ. **32.** 316—317. 1910.

21) A. H. Pfund, A redetermination of the wave-lengths of standard iron lines. Phys. Review **25.** 140. 1907. — Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 1—16. 1909.

22) H. Rowland, Preliminary table of solar spectrum wave-lengths. Astroph. Journ. **1—5.** — F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Bogenspektra der Elemente. Leipzig 1904.

23) Kochen, Der rote Teil des Eisenbogenspektrums. Diss. Bonn 1907.

24) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **3.** 4. Folge. 195—203. 1900.

25) A. Bachem, Das Bogenspektrum des Zirkons. Zeitschr. f. wiss. Phot. 1910. S. 316.

26) G. Eberhard, Systematic errors in the wave-lengths of the lines of Rowland's Solar spectrum. Astrophys. Journ. **27.** 141—144. 1903.

Über die ultravioletten Banden des Kohlenoxydspektrums.

Von

Peter Wolter in Cöln.

Mit 1 Figur.

Von der Kohle und ihren Verbindungen sind bis jetzt folgende zehn Spektra bekannt, von denen aber fünf bisher nur von Deslandres beobachtet worden sind:

1. Das Funkenspektrum der Kohle.

2. Das Swansche Spektrum (auch genannt: Flammenspektrum, Kohlebandenspektrum, Kohlenwasserstoffspektrum, erste Gruppe der positiven. Banden Deslandres').

3. Das Kohlenoxydspektrum (nach Deslandres: zweite Gruppe der positiven Banden).

4. Das Cyanspektrum.

5. Das (C + H)-Spektrum.

Nur von Deslandres beobachtet sind folgende:

6. Die dritte positive Gruppe von Deslandres (bei geringen Drucken in CO, CO_2, Acetylen und Cyan; die Banden sind nach Violett abschattiert; gemessen von $\lambda = 3825$ bis $\lambda = 2295$).

7. Die vierte positive Gruppe (wie vorige zu erhalten, aber nach Rot abschattiert; gemessen zwischen $\lambda = 2631$ bis $\lambda = 2045$).

8. Die erste Gruppe der negativen Banden (bei sehr geringen Drucken im Kathodenlicht; die Banden sind nach Violett abschattiert; gemessen zwischen 2897—2190).

9. Bandengruppe von Deslandres und D'Azambuja (bei Atmosphärendruck durch Funken in CO und CO_2; im Stromkreis Selbstinduktion und Kapazität; die Banden sind nach Violett abschattiert; gemessen zwischen 4102—3398).

10. Eine zweite negative Gruppe von Deslandres und D'Azambuja (bei 30 cm Druck am negativen Pol; die Banden sind nach Rot abschattiert; gemessen zwischen 3853—3249).

Die vorliegende Arbeit soll sich in erster Linie mit der unter 6 genannten Gruppe befassen; jedoch soll im Anhang auch einiges über die unter 7 genannte mitgeteilt werden.

Die hier in Betracht kommende Arbeit Deslandres'[1]) stammt aus dem Jahre 1888; sie gehört unstreitig zu den hervorragendsten Arbeiten, die wir auf dem Gebiete der Spektroskopie besitzen; in experimenteller Hinsicht bringt sie für die Form und Herstellung reiner Geißlerröhren wertvolle Fingerzeige; andererseits enthält sie reiches Material zur Prüfung der wenige Jahre vorher von Deslandres aufgestellten Gesetze, auf die an anderer Stelle zurückzukommen sein wird. Bei den untersuchten Banden befindet sich auch zum ersten Male die 3. und 4. positive Gruppe, die ungefähr so beschrieben werden: „Die 3. Gruppe zeigt eine ähnliche Anordnung wie die 2. Gruppe der CO-Banden. Es ist eine erste Serie von sehr starken Banden vorhanden, über die sich eine zweite schwächere und brechbarere überlagert; noch eine dritte viel brechbarere ist vorhanden. Diese Banden erfordern zur völligen Auflösung eine sehr starke Dispersion; zwei Prismen genügen nicht. Doch kann man klar wenigstens zwei Linienserien unterscheiden." In einer Zeichnung ist eine solche Bandengruppe skizziert. Sie zeigt 6 Kanten. — „Die 4. Gruppe ist eines der sonderbarsten Spektren, das am ehesten mit dem Absorptionspektrum des Joddampfes verglichen werden kann. Die Banden kann man in wenigstens fünf Serien verteilen. Die Intervalle nehmen nach kurzen Wellen hin ab. Die Intensität der Banden steigt zuerst und fällt dann. Alle Banden haben dieselbe Struktur. Bei der Untersuchung mit einem Flußspatprisma zeigen sie alle zwei nahe beieinander liegende Maxima; mit zwei Prismen erhält man die Banden aufgelöst; den zwei Maxima entsprechen dann zwei Serien, deren Intervalle regelmäßig wachsen." Eine Zeichnung bringt eine solche Bande auf einer Skala der Schwingungszahlen. In einer Anmerkung in der ersten Arbeit ist darauf hingewiesen, daß sich bei der Prüfung der ganzen Bande auf den ersten Blick auch einige Unregelmäßigkeiten zeigten; außerdem biete die weniger brechbare Serie statt einfacher Linien doppelte.

Diese Spektra sind seitdem nicht wieder in Angriff genommen worden. J. Loos[2]) hat zwar bei seinen Aufnahmen ganz schwache Andeutungen dieser Banden erhalten; aber da er über fünf Stunden Belichtungszeit nicht hinausgehen zu dürfen glaubte, hat er sich nicht weiter um sie bemüht. In dem Atlas von Hagenbach und Konen[3]) sind einige Banden der 3. Gruppe zu sehen. In einer

kürzlich erschienenen Arbeit teilt Lyman die Fortsetzung der 4. positiven Gruppe Deslandres' mit.[4]) Die von Deslandres gemessenen Banden hat er anscheinend nicht mehr photographiert, dann aber mit einem Gitter von 6 Fuß Radius die Banden zwischen $\lambda = 2080$ und $\lambda = 1880$ aufgenommen und von da ab mit seinem Vakuum-Spektroskop bis $\lambda = 1335$. Er gibt die Köpfe von 100 neuen Banden an; dabei sind die schwachen und von den Schwänzen starker Banden verdeckten nicht mitgemessen. Von den gemessenen Köpfen sind 32 in 6 Serien angeordnet, die den von Deslandres aufgestellten 5 Serien analog sind. Die zweiten Differenzen dieser 6 Serien sind im Mittel: 15, 7, 10, 9, 19, 7 (die Schwingungszahlen sind fünfstellig angegeben). Weitere 28 Köpfe bringt er in 6 anderen Serien unter, die er zusammen als „5. Gruppe" bezeichnet.[5]) Die zweiten Differenzen sind relativ groß und betragen im Mittel: 118, 115, 124, 123, 104, 102. Die Serien sind jedoch nicht einander ähnlich. Die übrigen 40 Köpfe hat er nicht einordnen können. Obwohl man bei Benutzung von Prismen doch grade im äußersten Ultraviolett eine sehr starke Dispersion zur Verfügung hat, war im Gegensatz zu Deslandres keine seiner Banden so weit aufgelöst, daß er an eine Aufklärung ihrer Struktur hätte denken können. Diese Mitteilungen lassen schon erkennen, daß wir es hier offenbar mit sehr komplizierten Spektren zu tun haben.

Eigene Versuche.

a) Geißlerröhren mit Wechselstrombetrieb.

Zu Anfang wurde ein Geißlerrohr benutzt, dessen Kapillare 10 cm lang war und 2 mm lichte Weite besaß. Die Aluminiumelektroden wurden recht dick genommen. Der eine Stutzen des Rohres war abgeschliffen; auf dem Schliff befestigte ich mit einer dünnen Siegellackschicht eine planparallele Quarzplatte, um den ultravioletten Strahlen den Austritt zu gestatten. Zur Füllung benutzte ich zumeist Kohlensäure, zuweilen auch Kohlenoxyd, das ich aus Oxalsäure, später aus Ameisensäure herstellte. Die sich ergebenden Spektra waren die gleichen. Zur Evakuierung diente eine Töpler-Hagensche Quecksilberpumpe. Das benutzte Induktorium hatte 25 cm Schlagweite und wurde mit etwa $1^1/_4$ Amp. bei 18 Volt betrieben. Das Helligkeitsmaximum war bei 3—4 cm Druck vorhanden; das Licht zeigte dann eine helle, grünlich-weiße

Farbe und war geschichtet. Photographiert wurde zunächst an einem Gitter von 1 m Krümmungsradius, das 16000 Linien pro inch (= 2,54 cm) aufweist. Bei einstündiger Expositionszeit waren auf dem Film 6 Bandengruppen zu sehen. Die Dispersion genügte nicht einmal, um alle Kanten völlig klar erkennen zu lassen.

Die Versuche wurden dann mit anfangs gleichen Mitteln an einem Gitter von 3 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch fortgesetzt. Die kürzeste Belichtungsdauer war hier 4 Stunden, die längste 17 Stunden. Bei kurzen Belichtungszeiten zeigen einige Banden sehr deutlich 6 Kanten. Mit solch typischem Bau sind nur 5 Bandengruppen vorhanden. Das, was bei den Aufnahmen am kleinen Gitter infolge der anscheinend entsprechenden Lage als 6. Gruppe gedeutet wurde, zeigt hier nur 2—3 starke Linien. Den 5 Bandengruppen voraus, d. h. nach längeren Wellenlängen hin, gehen noch Linienansammlungen, bei denen Kanten nicht zu erkennen sind; ich halte sie für die letzten Spuren der in Geißlerröhren mit C-Inhalt so ungemein leicht auftretenden Cyanbanden 3883 und 3590. Die CO-Banden selbst sind bei diesen kurzbelichteten Aufnahmen nur sehr unvollständig. Am besten waren die Aufnahmen bei zwölfstündiger Expositionszeit; die Banden zeigten dann eine größere Ausdehnung; andererseits waren die Kanten aber nicht mehr alle mit Sicherheit herauszufinden, da auch noch andere starke Linien auftreten. Zur völligen Auflösung genügte auch die Dispersion dieses Gitters nicht, da die Linien äußerst dicht beisammen liegen. Soweit Messungen möglich waren, wurden sie gemacht; weil aber bei vielen verschwommenen Linien die Genauigkeit nur bis 0,1 A. geht, die Abstände der Linien dagegen meist nur Hundertstel betragen, so waren die Messungen — abgesehen von denen der Kanten — für weitere Rechnungen wertlos. Eine 17stündige Aufnahme bei weiter Spaltöffnung wurde gemacht, um zu sehen, ob sich noch weiter im Ultravioletten Banden der 3. Gruppe befänden. Solche wurden nicht gefunden. Jedoch traten hier zum ersten Male, wenn auch schwach, einige Banden der 4. Deslandresschen Gruppe auf. Deren Kanten wurden gemessen; die meisten mußten zur Messung anpunktiert werden, da sie selbst unter dem Mikroskop nicht zu sehen waren. Von den Bandenlinien war nur wenig zu sehen. Bemerkt sei hier, daß im Verlaufe der Versuche das Geißlerrohr durch ein etwas größeres ersetzt wurde (Länge der Kapillare 12 cm, lichte Weite 3 mm). Da die Gasfüllung in längstens 4 Stunden bis zum Kathodenvakuum verschwunden war, so mußte

auch an dem Rohr eine Vorratskugel angebracht werden, aus der während der Aufnahme durch eine Kapillare mit Hahnverschluß neues Gas zugelassen werden konnte. Auch das Induktorium wurde durch ein größeres von 40 cm Schlagweite ersetzt. Die Intensität des Primärstromes war hier bei 36 Volt Spannung $2-2^1/_4$ Amp. Die erzielte Helligkeit war merklich größer geworden.

Da das Bonner physikalische Institut in der glücklichen Lage ist, ein noch größeres, sehr gutes Gitter von 6,6 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch zu besitzen, entschloß ich mich, hier die Versuche fortzusetzen, wennschon ich auf lange Belichtungszeiten gefaßt sein mußte. Eine erste fünfzigstündige Aufnahme mit den oben angeführten Mitteln zeigte nur die Spuren von zwei Banden. Um eine größere Helligkeit zu erzielen, benutzte ich dann ein größeres Rohr, dessen Kapillare 45 cm lang war und 5 mm lichte Weite besaß; das vordere Ende war wieder durch eine Quarzplatte verschlossen, das hintere Ende bildete eine Kugel von 5 cm Durchmesser, so daß eine relativ große Gasmenge vorhanden war und mithin ein allzu häufiges, immerhin störendes Nachfüllen vermieden wurde. Den Strom lieferte eine kleine Wechselstrommaschine von 1600 Umdrehungen pro Minute. Der Hammer des Induktoriums wurde kurz geschlossen und dann in die Primärspule der Wechselstrom hineingeschickt; seine Intensität betrug 4,1 Amp. Die hierdurch erlangte Helligkeit war ausgezeichnet; man konnte bei dem Lichte beispielsweise ohne Anstrengung eine Zeitung lesen. Die Kapillare wurde allerdings sehr heiß, so daß sie sich ein wenig durchbog. Es wurde 54 Stunden exponiert; leider war auch diesmal die Mühe umsonst. Es zeigte sich, daß während der fast drei Tage, auf die sich ja mit Rücksicht auf die Instrumente und den Beobachter notwendigerweise die Zeit verteilen mußte, die Justierung des Gitters nicht gehalten hatte; die Banden waren vorhanden, aber sämtliche Linien doppelt; das Gitter hatte sich während der Aufnahme durch irgendwelche Erschütterungen verrückt. Daß die Justierung an sich nicht schlecht war, beweist der Umstand, daß die Linien des am Schlusse aufgenommenen Eisenspektrums alle noch einfach und ausreichend scharf waren.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche hätte sich ja wohl schließlich eine gute Aufnahme ergeben; aber in bezug der Justierung des Gitters wäre es nur ein Glücksspiel gewesen; außerdem war Rücksicht auf Kollegen zu nehmen, die ebenfalls das große Gitter zu benutzen wünschten.

b) Spektralrohr mit Gleichstrombetrieb.

Um doch die CO-Banden auf die Platte zu zwingen, galt es vor allem eine Lichtquelle zu haben, durch die die Expositionszeit wesentlich herabgesetzt wurde. Von Herrn Geheimrat Kayser wurde ich nun auf ein ihm schon durch private Mitteilungen bekanntes Spektralrohr hingewiesen, das für die Spektroskopie außerordentlich wichtig zu werden verspricht, nämlich auf das „Spektralrohr mit Gleichstrombetrieb“ nach Konen und Jungjohann. Das Wesentliche über dieses sei hier kurz auseinandergesetzt.

A. Wehnelt hatte in seiner Arbeit: „Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen“[6]) gefunden, daß glühende Metalloxyde den Kathodenfall stark im Vakuum herabsetzen. Durch Versuche von Hittorf (1884) und Goldstein (1885) war früher schon bekannt, daß bei Benutzung von glühenden Kathoden (Platin oder Kohlefaden) schon bei geringen Potentialdifferenzen Ströme durch Gase bei so geringen Drucken gingen, daß bei nichtglühenden Kathoden selbst der hochgespannte Strom eines Induktoriums nicht hindurchgehen konnte. Allerdings ist dazu eine Temperatur von über 1600° nötig (J. A. Cuningham, 1902).

Wehnelt hatte dann beobachtet, daß beim Gebrauch von schlecht gereinigten Platindrähten sich schon bei einer Temperatur von 800° ein abnorm niedriger Kathodenfall ergab. Bei der Suche nach diesen Verunreinigungen wurde dann eine ganze Reihe von Metallverbindungen, besonders Oxyde, gefunden, die in dieser Beziehung wirksam sind. Als besonders geeignet erwiesen sich die Oxyde der Alkalierdmetalle (Barium, Strontium, Calcium). Sie sind hitzebeständig und haben die gewünschte Eigenschaft schon bei Temperaturen zwischen 800° und 1000° C. Die Ursache für die Herabsetzung des Kathodenfalls ist die, daß die Oxyde zahlreiche negative Ionen aussenden, deren Zahl mit steigender Temperatur stark wächst; quantitative Messungen ergaben, daß die Zahl der pro Oberflächenheit ausgesandten negativen Ionen bei den Oxyden rund tausendmal größer ist als bei reinem Platin.

Im Verlaufe der Arbeit weist Wehnelt darauf hin, daß man nunmehr in der Lage sei, „durch sehr lange Röhren bei ganz tiefen Drucken noch Ströme mit der Hochspannungsbatterie zu senden, deren Spannung bei kalter Kathode bei weitem nicht ausreicht, deren Kathodenfall zu überwinden.“[7]) Dieser Anregung wurde von

verschiedenen Seiten Folge gegeben, und es wurden Röhren konstruiert, bei denen mit Oxyd überzogene Metallbleche — sogenannte Wehneltkathoden — als Elektroden verwandt wurden. Diese Röhren hatten aber für spektroskopische Zwecke verschiedene Nachteile, insbesondere den, daß zur Heizung der Kathode ein besonderer, starker Strom nötig war, der viel Wärme produzierte; infolgedessen mußte man große Röhren nehmen und Kühlung anbringen, wodurch der ganze Apparat dann unhandlich wurde. Konen und Jungjohann waren es dann, die diese Nachteile überwanden und ein Spektralrohr herstellten, das die Vorzüge der Wehneltröhren mit denen der Geißlerröhren verbindet.[8]) Sie verzichteten einfach auf den besonderen Heizstrom für die Glühkathode und benutzten den Entladungsstrom selbst zum Glühen der Kathode. Sie kamen schließlich zu folgender Anordnung: Sie benutzten ein Quarzrohr, dessen Kapillare 66 mm lang ist und 2 mm lichte Weite besitzt; die Kapillare mündet beiderseits in Kugeln von 3 cm Durchmesser; die Kugeln tragen je ein Rohr von 22 cm Länge, durch die Nickelstahlelektroden von etwa 2 mm Dicke eingeführt werden. Diese sind oben eingeschliffen und werden durch etwas Quecksilber völlig abgedichtet. An einem der beiden Schenkel befindet sich ein Rohransatz, der zur Luftpumpe führt. In die zur Kathode bestimmte Elektrode wird ein kleines Stückchen (etwa $^1/_4$ qcm) Platinblech von 0,01 mm Stärke vermittels eines Einschnittes eingesetzt.

Dieses Platinblech wird in eine konzentrierte Lösung von Barium- und Calciumnitrat getaucht und dann im Bunsenbrenner oder Gebläse geglüht, so daß sich ein dünner Oxydüberzug bildet. Das Spektralrohr wird genau wie ein Geißlerrohr evakuiert, umgespült usw. Dann wird an die Elektroden eine Spaunung von etwa 800 Volt angelegt und die Entladung dadurch eingeleitet, daß man eine geriebene Hartgummi-, Glas- oder Siegellackstange nähert. Der dadurch hervorgerufene Induktionsstoß bewirkt eine mattleuchtende Vorentladung („Glimmentladung"), der dann fast unmittelbar die Bogenentladung folgt. Hierbei wird ein Teil des Platinblechs zum Glühen erhitzt und so die Wirkung der Wehneltkathoden erzielt. Konen und Jungjohann benutzten Stromstärken bis zu 1,5 Amp.; bei Strömen von 0,7 Amp. aufwärts zeigt sich eine stärkere Verdampfung der Oxyde; infolge der hohen Temperatur wird schließlich die Kapillare bis zur Gelbglut erhitzt. Trotzdem ist eine Kühlung des Rohres nicht erforderlich.

Durch Vermittlung und nach den Angaben von Herrn Professor

Konen (Münster) wurde für das Bonner Physik. Institut ein solches Quarzrohr beschafft; auch hatte er die Güte, mich zum Gebrauch desselben anzuleiten. Es galt nun noch, im Bonner Institut eine geeignete Stromquelle für den Betrieb zu finden. Zunächst wurde eine Gleichstrommaschine ausprobiert, die einen Strom von 2000 Volt Spannung und im Maximum 0,19 Amp. gibt. Die übrige Anordnung war genau die oben beschriebene. Die Intensität wurde an einem vor die Anode geschalteten Ampèremeter fortwährend kontrolliert. Das erzeugte Licht war zwar recht hell, etwa gleich der zuletzt mit dem Geißlerrohr erzielten Helligkeit; jedoch reichte eine zweistündige Belichtung an dem großen Gitter nicht aus, um die gesuchten Banden deutlich auf die Platte zu bringen. Daß gleichwohl in der kurzen Zeit die Banden schon zu sehen waren, war immerhin schon ein Fortschritt gegenüber den früheren Versuchen. Erklären läßt sich das durch die ganz andere Art der Erregung des Lichtes. Benutzt man Wechelstrom, so ist es nur ein ganz minimaler Bruchteil der Zeit, währenddessen der Strom durchgeht; zwischen jedem Stromdurchgang liegt dann eine relativ sehr große Pause, so daß während des größten Teiles der Zeit eine Lichterregung nicht stattfindet. Anders bei Benutzung von Gleichstrom; hierbei fließt fortwährend der Strom, so daß ununterbrochen die emittierenden Atome Anregung erhalten. — Die hohe Spannung von 2000 Volt hatte aber den Nachteil, daß die Platinkathode sehr stark zerstäubte; andererseits genügte die geringe Insensität von höchstens 0,19 Amp. nicht immer, um die Kathode zum Glühen zu bringen, so daß häufig die Bogenentladung aussetzte und nur die Glimmentladung auftrat. Die Elektroden sind dann ganz von mattleuchtendem, geschichteten Licht umgeben; die Rohrschenkel, die bei der Bogenentladung so kühl bleiben, daß man sie anfassen kann, werden dann sehr heiß. Ein häufiges oder längeres Auftreten der Glimmentladung muß vermieden werden, da sonst die Gefahr vorhanden ist, daß die sich stärker ausdehnende Stahlelektrode den Quarzschliff sprengt. Es genügt, die Stromstärke nicht unter 0,2 Amp. sinken zu lassen.

Die Einleitung der Entladung bewirkte ich hier, wie auch bei den folgenden Versuchen, meist durch den Induktionsstoß eines Induktoriums, dessen sekundäre Wicklung mit der Anode des Spektralrohres und einem im Ansatzrohr eingeschmolzenen Platinstift verbunden war. Zwar setzt die Entladung auch von selbst ein oder kann durch Annähern einer geriebenen Hartgummistange usw.

bewirkt werden; aber dann muß doch ziemlich genau der günstigste Druck vorhanden sein, der nicht immer bequem zu erreichen ist, wenn man — wie ich — mit einer Handpumpe arbeitet. Benutzt man dagegen ein Induktorium, so ist man vom Druck ziemlich unabhängig. Mit dem Induktorium von 40 cm Schlagweite, das mit 18 Volt betrieben wurde, ließ sich die Entladung sogar bis zu Drucken von 15 mm unfehlbar einleiten.

Da sich, wie gesagt, die 2000-Voltmaschine als ungünstig erwies, wurde versucht, mit den im Institut vorhandenen Mitteln einen Strom von geringerer Spannung aber größerer Intensität zu finden. Diese Versuche einzeln zu beschreiben, würde zu weit führen. Es wurden verschiedene Kombinationen von folgenden Stromquellen ausprobiert: städtischer Strom (440 Volt), Maschinen von 150 und 65 Volt, Batterien von 90 und 72 Volt.[9]) Spannungen von 602 und 667 Volt genügten nicht, um eine Entladung dauernd aufrecht zu erhalten; erst 752 Volt waren hierzu imstande. Nach Vorschaltung eines Cadmiumwiderstandes (Bandwiderstand von Schniewind, Neuenrade) von 1000 Ohm ergab sich eine Stromstärke von 0,65 Amp. Das so erzeugte Licht ist unvergleichlich hell. Ich bin überzeugt, daß sich bei solcher Helligkeit mit diesen Spektralröhren an großen Gittern Spektra in kürzester Zeit werden aufnehmen lassen, die mit den bisherigen Mitteln überhaupt nicht zufriedenstellend zu erhalten waren. Um ein Beispiel anzuführen: Meyenheim[10]) hat zur Aufnahme einer Wasserdampfbande an einem Gitter von 1 m Radius 15 Stunden exponieren müssen, an dem großen Gitter von 6,6 m Radius hat er sie überhaupt nicht ausreichend erhalten; ich habe sie, wie hier vorweggenommen sei, an diesem großen Gitter in 3 Stunden sehr prächtig auf der Platte gehabt. Die Stickstoffbande 3370 war an demselben großen Gitter in 5 Minuten schon deutlich zu erkennen.

Mit dem Strom von 0,65 Amp. bei 752 Volt wurden die ersten Probeaufnahmen gemacht. Der Vollständigkeit halber sei hier anschießend schon gesagt, daß auch die gefundene Kombination von Stromquellen dadurch bald nicht mehr zu gebrauchen war, daß die vorhandenen Stromleitungen (die Batterien und Maschinen stehen an verschiedenen Stellen des Instituts) den hochgespannten Strom nicht zu tragen vermochten; es trat mehrfach Erdschluß auf. Da sich eine völlige Neuverlegung mit Rücksicht auf Zeit und Mittel von selbst verbot, so wurde versucht, von den Batterien, die übrigens auch noch anderweitig benutzt werden sollten, loszukommen. Zu dem

Zwecke wurde schließlich ein großer Elektromotor als Stromerzeuger benutzt. Der von diesem gelieferte Strom hatte jedenfalls eine Spannung von über 300 Volt (soweit ließ sich mit dem vorhandenen Voltmeter messen). Dieser Strom wurde hinter die städtische Leitung geschaltet. Bei Benutzung des Gesamtstromes leuchteten 4 Lampen von je 220 Ohm Widerstand, die mit 1 Amp. brennen, völlig hell, so daß geschlossen werden kann, daß ein Strom von mindestens 800 Volt vorhanden war. Dieser bewährte sich bei allen folgenden Versuchen vollkommen.

Doch waren immer noch nicht alle Schwierigkeiten behoben, und damit komme ich auf den meines Erachtens einzigen Mangel des Rohres selbst zu sprechen. Mag man es noch so gut gereinigt haben, so bleibt doch immer noch eine Verunreinigung darin. Das Platin birgt nämlich eine außerordentlich große Menge von Wasserstoff. Ist dann irgendwie Sauerstoff in der Röhre vorhanden — und ich brachte ja notwendigerweise mit CO_2 oder CO solchen hinein —, so bildet sich unter dem Einfluß des elektrischen Stromes Wasserdampf. Der Nachteil hiervon ist zweierlei; zunächst treten die Wasserdampfbanden selbst auf und verdecken die etwa dort liegenden anderen Linien; doch wäre das für manche Fälle belanglos. Schlimmer ist meines Erachtens der andere Umstand, daß der Wasserdampf selbst in der Hauptsache die Leitung des Stromes übernimmt und so das eigentlich zu untersuchende Gas nur wenig erregt wird, und infolgedessen das gewünschte Spektrum nur kümmerlich zu erhalten ist. Für meine Aufnahmen waren beide Umstände gleichmäßig ungünstig; die in dem zu untersuchenden Spektralbereich liegende Wasserdampfbande $\lambda = 3062$ trat außerordentlich stark auf, während die CO-Banden nicht klar hervortraten.

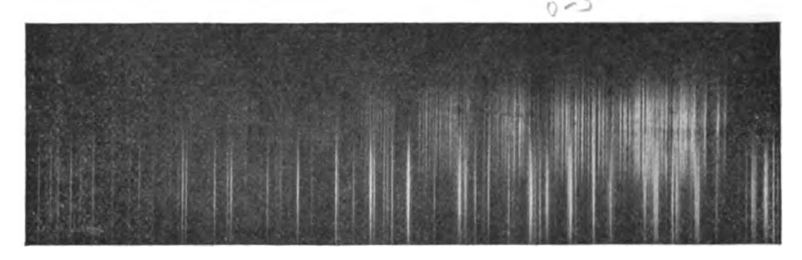
Durch Auspumpen habe ich den Wasserstoff nicht entfernen können; bis zu fünf Stunden habe ich mit der Töpler-Hagenschen Pumpe ununterbrochen gepumpt, ohne sichtlichen Erfolg; mehrfach beobachtete ich, daß plötzlich ein förmlicher Gasstrom an einer Stelle des Platins hervorbrach, wo sich wahrscheinlich die Oxydkruste gelöst hatte oder verdampft war. Möglicherweise gelingt es mit einer Gaedepumpe besser; mir stand eine solche nicht zur Verfügung. — Ich habe dann die Wasserdampfbildung zu beschleunigen gesucht durch Zufuhr von reinem Sauerstoff und dabei fortwährend evakuiert. Aber der Sauerstoff greift die glühende Platinkathode so stark an, daß sie in höchstens einer halben Stunde verschwunden ist. Schließlich blieb mir nichts anderes übrig, als

während der Aufnahme fortwährend neues Gas durchströmen zu lassen. An das Ansatzrohr an dem Kathodenschenkel des Spektralrohres wurde vermittels eines Schliffes ein Glasrohr angesetzt, und hieran durch einen Druckschlauch die Gasflasche angeschlossen. Für den Anodenschenkel wurde ein durchbohrter Elektrodenschliff hergestellt. Auf die Durchbohrung wurde von oben her ein Glasrohr luftdicht gekittet, das durch einen Druckschlauch mit einer zweistiefeligen Ölpumpe verbunden war. Die durch einen Motor betriebene Ölpumpe sog nun fortwährend das Gas durch das Spektralrohr. Die Regulierung der Gaszufuhr geschieht sehr einfach dadurch, daß man auf den Druckschlauch, der von der Gasflasche zum Spektralrohr führt, einen durch eine Schraube verstellbaren Quetschhahn setzt. Man findet den richtigen Punkt sehr schnell und braucht dann stundenlang nichts mehr zu ändern; der Mühe, eine geeignete Kapillare ausfindig zu machen, die dann bei einer etwaigen Variierung der Versuchsbedingungen doch nicht zu benutzen ist, ist man dadurch überhoben. — Diese Methode führte dann glücklich zum Ziel. Von der Wasserdampfbande 3062 blieben kaum noch Spuren übrig.

c) Vergleich der erhaltenen Aufnahmen mit den Angaben Deslandres'.

Da nach Deslandres die Banden der 3. positiven Gruppe zwischen 3825—2295 liegen sollten, photographierte ich am großen Gitter das Spektrum von etwa $\lambda = 3900$ an, und zwar in drei Teilen, die sich teilweise überdecken. Die erste Platte, die ich bei vierstündiger Expositionszeit und einem Strom von 0,65 Amp. erhielt, zeigt das Spektrum bis etwa 3030. Die von Deslandres angegebene Bande 3893 der 2. positiven Gruppe, die unter denselben Bedingungen auftreten soll wie die 3. Gruppe, ist nicht vorhanden; auch Loos erwähnt sie nicht. Man sieht dann noch die Kanten der Cy-Bande 3883, ferner eine starke Linie, die ich als $\lambda = 3560,145$ Å maß. Vor und hinter dieser Linie sieht man noch einige ganz schwache Linienansammlungen; jedoch sind die drei ersten von Deslandres angegebenen Banden, die bei 3825,1, 3698,7 und 3512,7 liegen müßten, nicht erkennbar. Erst bei $\lambda = 3493,233$ tritt die erste Bande (*A*) der 3. positiven Gruppe auf, die die typischen 6 Kanten zeigt. Die Intensität der Linien nimmt nach kurzen Wellen hin ab, wird aber dann plötzlich wieder stärker. Des-

landres nimmt hier eine neue Bande 3418 an. Da aber überhaupt keine Linien vorhanden sind, die als Serienlinien gedeutet werden können — es folgt der ersten stärkeren Linie nur eine matte verschwommene Linie und dann in relativ großen Abständen zwei starke Linien —, so möchte ich hier überhaupt keine neue Kante und Bande annehmen, sondern diesen Teil als Fortsetzung der Hauptbande 3493 betrachten. — Es sei hier darauf hingewiesen, daß es überhaupt ganz charakteristisch für diese Banden ist, daß die Intensität der Serienlinien nicht gleichmäßig abnimmt, sondern an- und absteigt, so daß die Banden ein ganz zerrissenes Aussehen erhalten (vgl. die Abb.). — Es folgt dann die zweite Bande (*B*) dieser Gruppe, deren erste Kante $\lambda = 3305,676$ Å ist. Hier gelten dieselben Bemerkungen wie vorhin, auch für die von Deslandres



Ultraviolette Kohlenoxydbande der 3. positiven Gruppe Deslandres', aufgenommen in der 2. Ordnung eines Gitters von 6,6 m Radius u. 20000 Linien pro inch (1. Kante $\lambda = 2977,370$ Å; abschattiert nach kurzen Wellen).

angegebene Bande 3241. Bis zur dritten Bande (*C*) $\lambda = 3134,312$ Å sieht man dann die letzten Spuren der Wasserdampfbande 3062. Die Deslandressche Bande 3079 ist als solche nicht zu erkennen. Die folgende unter denselben Bedingungen (4 Stunden Expositionszeit, 0,6 Amp.) erhaltene Aufnahme zeigt sämtliche von mir beobachteten Banden der 3. Gruppe auf einer Platte vereinigt. Sie bringt neu die Banden $\lambda = 2977,370$ (*D*) und $\lambda = 2833,026$ (*E*), ferner eine Linienansammlung (*L*). Diese zeigt einige Male dasselbe Bild — zwei stärkere und eine ziemlich starke Linie —; dazwischen liegen noch verschwommene, schwächere Linien. Auf den ersten Blick möchte man sie wegen der anscheinend entsprechenden Lage für eine Bande der 3. Gruppe halten. Ob Deslandres mit seiner Bande 2665,1 diese Linienansammlung meint, kann ich nicht entscheiden; ich messe die erste stärkere Linie zu $\lambda = 2659,751$ A. Ich halte diese Linienansammlung nicht für eine Bande dieser Gruppe;

sie hat 1. nicht den typischen Bau und 2., wie die Messung zeigt, doch nicht die entsprechende Lage. Während die Abstände der Banden *A* bis *E* regelmäßig abnehmen, zeigt sich zwischen der ersten Kante von *E* und der ersten überhaupt sichtbaren Linie von (*L*) eine größere Entfernung als zwischen den ersten Kanten von *D* und *E* und sogar noch zwischen denen von *C* und *D*. — Zwischen *E* und (*L*) müßten nach Deslandres noch die Banden $\lambda = 2792{,}7$ und 2711,3 liegen. An der Stelle letzterer sind auf meinen Platten überhaupt keine Linien zu sehen. Daß auch die erstere nicht zu erkennen ist, ist insofern auffallend, als Deslandres ihr die größte Intensitätsnote 10 gibt, die gleiche wie den Banden *D* und *E*. Die an dieser Stelle auf der Platte vorhandenen Linien (Fortsetzung der Bande *E*) lassen gar nicht den Gedanken aufkommen, daß sie sich auf einem prismatischen Spektrum eventuell als starke Bande repräsentieren würden. — Obschon ich noch weiter nach kürzeren Wellen hin keine Bande der 3. Gruppe mehr erwartete, habe ich doch noch mit Rücksicht auf Deslandres' Angaben eine Aufnahme weiter unterhalb gemacht. Da in diesem Gebiete die ultravioletten Strahlen schon weniger wirksam sind, wurde die Expositionszeit auf 7 Stunden ausgedehnt. Die Stromintensität war wieder 0,6 Amp. Diese Platte zeigt zunächst nochmals die Bande *E* und die Linienansammlung (*L*). Von der Deslandresschen Bande 2597,1 ist nichts zu sehen. Auch die noch mitgeteilten Banden 2489,1, 2389,0 und 2295,2 sind nicht zu finden. Jedoch hat diese Platte den Vorteil, daß sie ein Stück der 4. positiven Gruppe zur Darstellung bringt. Zwar sind die Banden recht schwach, aber immerhin ist doch eine Reihe von Kanten und ein Teil der Linien zu messen.

Eine genaue Betrachtung der einzelnen Banden der 3. positiven Gruppe zeigt, daß auch die Dispersion des großen Gitters noch nicht genügte, um sie völlig aufzulösen. Daher wurden die Banden *D* und *E* und die Linienansammlung (*L*) auch noch in der zweiten Ordnung aufgenommen. Man kann zwar sagen, daß hier alle Linien völlig getrennt sind; aber sie liegen immer noch so eng zusammen, daß die Messung schwierig ist. Der Anblick der Bande zeigt, daß die Struktur an Kompliziertheit nichts zu wünschen übrig läßt.

Gesetzmäßigkeiten.

Für Bandenspektra kommen in Betracht die drei Deslandresschen Gesetze und die Formel von Thiele. Das erste Deslandressche Gesetz sagt aus: Die Schwingungszahlen der zu einer Serie

gehörenden Linien bilden eine arithmetische Reihe. Sie lassen sich ausdrücken durch die Formel: $N = \alpha + A\,m^2$; hier bedeutet α die Schwingungszahl der ersten Linie, A eine Konstante; für m sind ganze Zahlen zu setzen, die jedesmal um 1 oder 2 oder 3 wachsen. Die Rechnung zeigt, daß bei dieser arithmetischen Reihe die zweiten Differenzen konstant sind.

Das zweite Gesetz läßt sich so ausdrücken: Sind mehrere Serien vorhanden, so sind diese einander gleich und nur gegeneinander verschoben. Das dritte Gesetz befaßt sich mit den Kanten der Banden. Es lautet: Die Kanten eines Bandenspektrums lassen sich ebenfalls in arithmetische Serien auflösen. Auch diese Serien sind identisch.

Nach dem oben mitgeteilten ersten Gesetz müßten die Linien der einzelnen Serien in immer wachsenden Abständen einander folgen. Thiele nimmt eine kompliziertere Struktur an. Nach ihm sollen diese Abstände ein Maximum erreichen und dann wieder abnehmen. Hiernach hätten wir also noch als Gegenstück zu dem Anfang der Bande, der „Kante" oder dem „Kopf", einen Abschluß, einen „Schwanz" zu erwarten.

Am leichtesten läßt sich bei der 3. Deslandresschen Gruppe das dritte Gesetz prüfen. Jede der fünf gefundenen Bandengruppen zeigt, wie schon erwähnt, sechs Kanten. Zwar sind diese Kanten bei den Aufnahmen am großen Gitter zum Teil schon nicht mehr als solche kenntlich; besonders die letzten Kanten treten aus dem Liniengewirre nicht mehr deutlich hervor; jedoch lassen sie sich mit Hilfe der Aufnahmen am mittleren Gitter noch herausfinden. Die Zusammenstellung der Serien ergibt sich von selbst, da augenscheinlich aus jeder Gruppe die ersten, zweiten usw. Kanten zusammengehören. Also müssen sich folgende 6 Serien ergeben:

I.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2833,026		
	144,344	
2977,370		12,598
	156,942	
3134,312		14,422
	171,364	
3305,676		16,193
	187,557	
3493,233		

Mittelwert: 14,404

II.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2832,168		
	144,196	
2976,364		12,629
	156,825	
3133,189		14,298
	171,123	
3304,312		16,170
	187,293	
3491,605		

Mittelwert: 14,366

III.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2830,089		
	144,389	
2974,478		12,586
	156,975	
3131,453		14,349
	171,324	
3302,777		16,318
	187,642	
3490,419		

Mittelwert: 14,451

IV.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2828,668		
	144,133	
2972,801		12,555
	156,688	
3129,489		14,413
	171,101	
3300,590		15,919
	187,020	
3487,610		

Mittelwert: 14,296

V.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2827,261		
	143,730	
2970,991		12,963
	156,693	
3127,684		14,052
	170,745	
3298,429		15,604
	186,349	
3484,778		

Mittelwert: 14,206

VI.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2824,797		
	143,660	
2968,457		12,763
	156,423	
3124,880		14,227
	170,640	
3295,520		15,743
	186,383	
3481,903		
		Mittelwert: 14,244

Aus diesen Zahlen ist zunächst ersichtlich, daß der 2. Teil des dritten Gesetzes, nämlich daß die Kantenserien identisch seien, ziemlich bestätigt ist. Die ersten Differenzen weichen nirgendwo um eine ganze Ångström-Einheit voneinander ab; da die bei den Messungen erreichte Genauigkeit 0,02 Å beträgt, so kann man allerdings nicht sagen, daß die vorhandenen Abweichungen sich innerhalb der Fehlergrenze halten. Der 1. Teil des Gesetzes ist weniger gut bestätigt: Die zweiten Differenzen sind nicht konstant. Die Abweichungen vom Mittelwert sind zwar nicht groß, aber doch weit größer als die Fehlergrenze. Auffallend ist, daß die zweiten Differenzen regelmäßig wachsen (wenn man von kurzen nach langen Wellen hingeht). Man muß schließen, daß das dritte Gesetz für die Kanten zwar eine recht gute Annäherung darstellt, jedoch versagt, wenn höhere Ansprüche an die Genauigkeit gestellt werden.

Zur Prüfung des ersten und zweiten Deslandresschen Gesetzes habe ich die Bande 2977, aufgenommen in der 2. Ordnung des großen Gitters, auf zwei Platten ganz ausgemessen. Die Mittelwerte aus den Messungen teile ich hier mit. Die erste Spalte enthält die Wellenlängen in Å, die zweite Spalte die Schwingungszahlen. Die Messungen sind ausgeführt auf Kaysers Teilmaschine nach der im Bonner Institut üblichen, schon häufig beschriebenen Methode.[11]) Die Abweichungen der Messungen an beiden Platten betragen meist nur wenige Tausendstel; selten erreichen sie zwei Hundertstel. Als Normalen wurden die von Fabry und Buisson benutzt.

λ	$N = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen	λ	N	Bemerkungen
2977,370	33586,68	1. Kante	2967,932	33693,49	
308	87,39		884	94,03	
198	88,62		848	94,44	
045	90,35		730	95,78	
76,856	92,48		658	96,60	
625	95,09		578	97,60	
364	98,04	2. Kante	363	99,95	
072	33601,33		332	33700,30	
75,771	04,73		198	01,84	
455	08,30		108	02,85	
132	11,95		029	03,74	
74,777	15,96		66,972	04,39	
478	19,34	3. Kante	773	06,65	
410	20,11		696	07,53	
320	21,12		486	09,92	
201	22,47		360	11,35	
048	24,20		245	12,66	
73,853	26,40		160	13,62	
610	29,15		086	14,46	
330	32,32		65,981	15,65	
182	33,99		834	17,35	
029	35,73		732	18,48	
72,801	38,31	4. Kante	656	19,35	
714	39,29		560	20,43	
668	39,81		489	21,24	
605	40,52		412	22,11	
439	42,40		293	23,48	
292	44,06		218	24,33	
223	44,85		090	25,78	
094	46,31		024	26,53	
71,943	48,02		64,886	28,10	
662	51,20		827	28,78	
586	52,06		516	32,32	
484	53,21		431	33,28	
365	54,57		343	34,28	
335	54,90		179	36,15	
189	56,56		073	37,36	
157	56,92		63,920	39,09	
70,991	58,80	5. Kante	824	40,19	
926	59,53		727	41,30	
754	61,48		637	42,32	
697	62,13		476	44,15	
517	64,16		343	45,67	
194	67,83		196	47,34	
69,973	70,33		009	49,47	
848	71,75		62,853	51,25	
784	72,48		723	52,73	
716	73,24		478	55,52	
588	74,70		369	56,76	
513	75,55		293	57,63	
450	76,26		197	58,72	
68,979	81,61		081	60,05	
685	84,94		61,975	61,26	
583	86,11		917	61,91	
457	87,53	6. Kante	770	63,59	
325	89,02		540	66,21	
275	89,59		439	67,36	
033	92,34		377	68,07	

λ	N	λ	N	λ	N
2961,072	33771,55	2951,024	33886,54	2937,635	34041,00
60,921	73,27	50,948	87,41	473	42,86
783	74,85	762	89,54	065	47,59
645	76,41	288	95,00	36,469	54,50
483	78,26	194	96,07	149	58,21
341	79,89	49,965	98,70	35,765	62,66
295	80,41	555	33903,41	557	65,08
242	81,02	48,963	10,22	419	66,68
178	81,75	791	12,20	362	67,35
078	82,89	250	18,42	001	71,53
59,734	86,80	47,589	26,03	34,775	74,15
415	90,46	512	26,91	623	75,92
271	92,10	357	28,70	518	77,14
058	94,53	222	30,25	310	79,55
58,881	96,55	037	32,39	189	80,96
724	98,35	46,900	33,96	33,926	84,02
571	33800,10	724	35,99	396	90,17
333	02,81	611	37,29	341	90,81
209	04,23	464	38,98	207	92,37
138	05,05	230	41,68	32,921	95,69
57,983	06,82	203	41,98	753	97,65
588	11,32	098	43,19	361	34102,21
482	12,55	45,992	44,41	31,823	08,47
279	14,86	627	48,63	662	10,34
175	16,05	571	49,27	297	14,59
56,865	19,60	413	51,10	30,758	20,86
754	20,87	260	52,86	487	24,02
564	23,04	144	54,20	050	29,11
141	27,88	44,988	55,99	29,608	34,25
55,903	30,60	908	56,91	249	38,44
678	33,18	766	58,55	28,640	45,54
527	34,90	482	61,83	213	50,52
356	36,87	394	62,84	27,870	54,52
092	39,89	099	66,24	26,891	65,94
039	40,50	43,870	68,89	584	69,52
54,686	44,54	765	70,10	329	72,50
549	46,11	642	71,52	012	76,20
458	47,15	528	72,83	25,881	77,73
160	50,56	424	74,03	747	79,39
53,973	52,71	307	75,38	381	83,58
643	56,49	210	76,50	24,858	89,69
475	58,41	42,761	81,69	356	94,19
416	59,10	548	84,15	042	99,23
292	60,51	413	85,71	23,692	34203,32
223	61,31	270	87,36	639	03,94
142	62,23	107	89,24	189	09,21
52,806	66,09	41,725	93,65	127	09,93
590	68,56	470	96,60	22,757	14,26
424	70,47	298	98,59	663	15,37
324	71,62	40,681	34005,72	442	17,95
049	74,77	39,046	24,64	21,934	23,90
51,851	77,04	38,859	26,81	816	25,28
783	77,82	783	27,69	315	31,16
540	80,61	695	28,70	20,855	36,54
390	82,33	320	33,05	465	41,12
271	83,70	209	34,34	19,992	46,66
174	84,82	075	35,89	546	51,90
100	85,67	37,911	37,79	18,719	61,60

λ	N	λ	N	λ	N
2918,354	34265,88	2909,350	34371,93	2897,972	34506,88
17,568	75,08	08,912	77,11	669	10,49
16,870	83,26	437	82,72	568	11,70
548	87,11	177	85,80	273	15,21
072	92,70	07,729	91,10	220	15,84
15,473	99,75	05,954	34412,10	96,235	27,58
193	34303,04	506	17,41	95,830	32,41
004	05,27	143	21,71	601	35,14
14,909	06,38	04,316	31,51	476	36,63
566	10,42	180	33,12	214	39,78
438	11,97	022	35,00	94,756	45,22
048	16,52	03,759	38,11	93,494	60,29
13,585	21,97	596	40,05	92,784	68,77
352	24,72	380	42,61	90,571	95,23
177	26,78	02,868	48,68	426	96,97
11,645	44,84	626	51,58	028	34601,73
238	49,64	278	55,69	89,687	05,82
138	50,83	218	56,40	85,951	50,62
10,851	54,21	01,844	60,84	84,818	64,23
559	57,66	505	64,87	435	68,83
390	59,65	481	65,15	82,853	87,85
119	62,85	2898,908	95,74	78,886	34735,65
09,718	67,58	492	34500,69	758	37,20
647	68,43				

Wie man sieht, sind auf einem Raume von noch nicht 100 Angström-Einheiten 360 Linien zusammengedrängt. Die Befürchtung, die beim Anblick der Banden auftaucht, daß die Struktur viel zu kompliziert sei, als daß sie mit Hilfe der bis jetzt gefundenen Gesetzmäßigkeiten völlig aufgeklärt werden könne, wird durch die Zahlen leider nur zu sehr bestätigt. Die größte Schwierigkeit bei der rechnerischen Zusammenstellung der Serien liegt darin, daß die zweiten Differenzen außerordentlich klein sind; sie reichen nahe an die Fehlergrenze heran. Die dadurch auftretenden Schwankungen in der Größe der zweiten Differenzen geben dann dem Zahlenbilde der Serien etwas Ungewisses und Unbefriedigendes, obwohl die Abweichungen an sich betrachtet gar nicht groß sind, z. B. fast nirgendwo die Einheit der Schwingungszahlen erreichen; Serien mit großen zweiten Differenzen würde man bei solchen Abweichungen für durchaus bestätigt halten. — Von meinen Zahlenreihen seien folgende vier angeführt, die man mit Berücksichtigung obigen Umstandes wohl als Serien gelten lassen kann. Sie gehen von der 1., 3., 4. und 5. Kante aus; von der 2. Kante aus ist eine Serie nicht zu finden; die darauffolgenden Linien lassen sich einfacher als Glieder der ersten Serie erklären. Auch von der 6. Kante an lassen sich einige Linien als zusammengehörig betrachten; jedoch läßt sich diese

Serie ungezwungen nicht weit genug verfolgen, um ihre Richtigkeit wahrscheinlich zu machen.

I. Serie (von der 1. Kante ausgehend).

	N	1. Diff.	2. Diff.
1. Kante	33586,68		
		0,71	
	87,39		0,52
		1,23	
	88,62		0,50
		1,73	
	90,35		0,40
		2,13	
	92,48		0,48
		2,61	
	95,09		0,34
		2,95	
2. Kante	98,04		0,34
		3,29	
	33601,33		0,11
		3,40	
	04,73		0,17
		3,57	
	08,30		0,08
		3,65	
	11,95		0,36
		4,01	
	15,96		0,37
		4,38	
	19,34		Mittelwert: 0,33.

In diesen Zahlenreihen (Seite 24—27) sind im ganzen etwa 120 Linien untergebracht, also nur etwa ein Drittel der überhaupt von dieser Bande gemessenen Linien. Keine der Serien ließ sich trotz vieler Bemühungen durch die ganze Bande hindurch verfolgen, die erste sogar nur bis zur dritten Kante. Unter diesen Umständen wäre es natürlich verfehlt, ein bestimmtes Urteil über die beiden ersten Deslandresschen Gesetze abgeben zu wollen. Daß sich überhaupt eine immerhin große Zahl von Linien mit Hilfe des ersten Gesetzes gruppieren läßt, spricht wohl für die Richtigkeit desselben; besonders die Anfänge der Serien machen einen überzeugenden Eindruck. Im weiteren Verlaufe der Serien kommen allerdings dann Sprünge vor, die sich im Hinblick auf die wiederholte und sorgfältige Messung nicht wohl als Beobachtungsfehler deuten lassen, und wenn dann schließlich sogar die Führung durch das Gesetz im weiteren Verlauf der Bande versagt, so wird man zu der Ansicht

II. Serie (von der 3. Kante ausgehend).

N	1. Diff.	2. Diff.	N	1. Diff.	2. Diff.
33619,34			33707,53		0,89
	0,77			8,12	
20,11		0,24	15,65		0,56
	1,01			8,68	
21,12		0,34	24,33		0,25
	1,35			8,93	
22,47		0,38	33,28		0,11
	1,73			9,04	
24,20		0,47	42,32		−0,11
	2,20			8,93	
26,40		0,55	51,25		1,08
	2,75			10,01	
29,15		0,42	61,26		0,28
	3,17			10,29	
32,32		0,24	71,55		1,05
	3,41			11,34	
35,73		0,67	82,89		0,30
	4,08			11,64	
39,81		0,17	94,53		0,65
	4,25			12,29	
44,06		−0,29	33806,82		0,49
	3,96			12,78	
48,02		1,23	19.60		0,80
	5,19			13,58	
53,21		0,40	33,18		0,39
	5,59			13,97	
58,80		−0,23	47,15		1,11
	5,36			15,08	
64,16		0,81	62,23		0,51
	6,17			15,59	
70,33		−0,24	77,82		1,59
	5,93			17,18	
76,26		−0,58	95,00		0,02
	5,35			17,20	
81,61		0,57	33912,20		0,85
	5,92			18,05	
87,53		0,58	30,25		0,31
	6,50			18,36	
94,03		−0,23	48,63		
	6,27				
33700,30		0,96			
	7,23				

Mittelwert: 0,43.

kommen, daß zur Aufklärung der Struktur von solch komplizierten Banden das erste Deslandressche Gesetz wahrscheinlich nicht genügt.

Von dem zweiten Gesetz (über die Ähnlichkeit der Serien) könnte man an Hand der drei ersten Zahlenreihen wohl sagen, daß es gut bestätigt sei. Die Mittelwerte der zweiten Differenzen (0,33, 0,43, 0,40) zeigen eine erfreuliche Übereinstimmung. Allerdings der

III. Serie (von der 4. Kante ausgehend).

N	1. Diff.	2. Diff.	*N*	1. Diff.	2. Diff.
33638,31			33732,32		−0,21
	0,98			10,00	
39,29		0,25	42,32		0,41
	1,23			10,41	
40,52		0,65	52,73		0,45
	1,88			10,86	
42,40		0,57	63,59		0,40
	2,45			11,26	
44,85		0,72	74,85		0,69
	3,17			11,95	
48,02		0,87	86,80		−0,40
	4,04			11,55	
52,06		0,82	98,35		0,42
	4,86			11,97	
56,92		0,35	33811,32		−0,25
	5,21			11,72	
62,13		0,49	23,04		0,14
	5,70			11,86	
67,83		1,17	34,90		0,39
	6,87			12,25	
74,70		0,04	47,15		−0,30
	6,91			11,95	
81,61		0,50	59,10		0,57
	7,41			12,52	
89,02		0,17	71,62		0,68
	7,58			13,20	
96,60		0,31	84,82		0,68
	7,79			13,88	
33704,39		0,48	98,70		−0,38
	8,27			13,50	
12,66		1,18	33912,20		0,33
	9,45			13,83	
22,11		0,76	26,03		
	10,21				

Mittelwert: 0,40.

Mittelwert 0,71 der IV. Serie weicht, wenn man hohe Ansprüche an die Zuverlässigkeit des Gesetzes stellt, wiederum zuviel von den anderen Werten ab, so daß auch über dieses Gesetz ein durchaus bestätigendes Urteil nicht möglich ist.

Wenn es schon schwierig ist, über die Deslandresschen Gesetze an Hand des gewonnenen Materials zu einem Urteil zu gelangen, so ist es noch schwieriger, über die Formel von Thiele eine bestimmte Aussage zu machen. Das Kriterium für die Richtigkeit dieser Formel besteht darin, daß noch eine Schlußkante, ein „Schwanz", auftreten soll. Aher selbst auf einer stark überexponierten siebzehnstündigen Aufnahme am mittleren Gitter war weder ein Schwanz zu sehen, noch überhaupt eine nennenswerte Verlängerung

IV. Serie (von der 5. Kante ausgehend).

N	1. Diff.	2. Diff.	N	1. Diff.	2. Diff.
33658,80			33728,10		1,37
	0,73			10,99	
59.53		1,22	39,09		1,17
	1,95			12,16	
61,48		0,73	51,25		0,18
	2,68			12,34	
64,16		0,99	63,59		0,48
	3,67			12,82	
67,83		0,25	76,41		1,23
	3,92			14,05	
71,75		0,59	90,46		0,54
	4,51			14,59	
76,26		0,84	33805,05		1,23
	5,35			15,82	
81,81		0,57	20,87		0,18
	5,92			16,00	
87,53		0,58	36,87		−0,16
	6,50			15,84	
94,03		1,31	52,71		0,01
	7,81			15,85	
33701,84		0,27	68,56		1,26
	8,08			17,11	
09,92		0,48	85,67		0,63
	8,56			17,74	
18,48		1,06	33903,41		
	9,62				

Mittelwert: 0,71.

der Banden gegenüber solchen mit normalen Belichtungszeiten zu bemerken. Auch zeigt sich weder beim Anblick der Banden noch bei der Rechnung, daß gegen Schluß der Banden hin wieder ein Zusammendrängen der Linien stattfindet, wie es das Vorhandensein einer Schlußkante doch erfordert. Ein Stützpunkt für die Richtigkeit der Thieleschen Formel läßt sich hier also nicht gewinnen.

Anhang.

a) Die Linienansammlung (L).

Bei der Besprechung der Aufnahmen wurde schon auf die Linienansammlung hingewiesen, die sich zwischen die 3. und 4. Deslandressche positive Gruppe schiebt. Daß es keine typische Bande der 3. Gruppe ist, wurde schon dargelegt. Beim Anblick dieser Bande fallen sofort einige starke Linien auf, die anscheinend regelmäßig gelagert sind; es sind jedesmal zwei und etwas weiter entfernt noch eine; nach kurzen Wellen hin nehmen ihre Abstände

voneinander ab. Es sind ihrer aber zu wenige, um sie einer Prüfung in bezug auf Gesetzmäßigkeit unterwerfen zu können. Vor, zwischen und hinter diesen starken Linien zeigen die Platten eine große Zahl von feinen Linien, anscheinend ganz regellos gelagert und vor mannigfaltigster Intensität. Nicht einmal die Dispersion des großen Gitters in der 2. Ordnung genügte, um alle Linien zu trennen. Wie es scheint, ist diese Bande, bei der nicht einmal ein deutlicher Anfang zu erkennen ist, noch komplizierter gebaut wie die Banden der 3. Deslandresschen Gruppe, bei denen doch wenigstens Kanten klar hervortreten. An die Aufklärung der Struktur war natürlich nicht zu denken.

b) Die 4. Deslandressche Gruppe.

Wie schon erwähnt, ergab eine Aufnahme am mittleren Gitter und eine am großen Gitter auch ein Stück der 4. positiven Gruppe. Obwohl eine Untersuchung dieser Gruppe ursprünglich nicht beabsichtigt war, sei dennoch das, was sich aus diesen Aufnahmen herauslesen läßt, hier mitgeteilt. Auf die Beschreibung der Banden nach Deslandres und die hierher gehörende Arbeit Lymans im ersten Abschnitt (Überblick über die bisherigen Arbeiten) sei hier nochmals hingewiesen.

Soweit die Kanten erkennbar waren, habe ich sie gemessen; viele mußten anpunktiert werden. Bis $\lambda = 2373{,}737$ konnten die Eisennormalen von Fabry und Buisson benutzt werden; weiter nach kurzen Wellen hin habe ich dann zwei scharfe Eisenlinien von den zwei letzten Fabryschen Normalen aus durch Extrapolieren zu $\lambda = 2253{,}127$ und $\lambda = 2230{,}083$ A berechnet. Die noch weiter unterhalb liegenden Kanten wurden dann von diesen aus wieder durch Extrapolation gefunden. Von den 42 Kanten, die Deslandres mitteilt, waren 13 weder auf dem Film noch auf der Platte erkennbar. Dies ist ja weiter nicht verwunderlich, da im äußersten Ultraviolett die Arbeitsmethode mit Prismen der mit Gittern überlegen ist, dort also Banden noch gut photographierbar sind, die hier wegen ihrer Lichtschwäche und der dicken Absorptionsschicht der Luft nicht mehr auftreten. Die von mir mitgeteilten Zahlen sollen also nur den Wert einer gelegentlichen Nachprüfung haben. Sie stimmen, wenn man die durch das Extrapolieren herabgeminderte Genauigkeit und die Benutzung anderer Normalen wie bei Deslandres berücksichtigt, gut überein. In einer Zeichnung ordnet Deslandres

seine Kanten in 5 Serien; in der folgenden Tabelle habe ich hiernach die zusammengehörigen Kanten mit der betreffenden Serienzahl bezeichnet.

Serie	Deslandres λ	Wolter λ	Serie	Deslandres λ	Wolter λ	Lyman λ
I	2631,5	—	II	2309,7	—	
I	2599.0	2598,3	IV	2301,7	2299,6	
I	2568,2	2567.7	III	2286,2	2286,1	
II	2556,8	—	IV	2273,5	2274,0	
I	2538,7	—	III	2261,6	2261,7	
II	2524,1	—	IV	2246,7	2247,1	
I	2510,8	2510,6	III	2237,8	2238,2	
II	2492,7	2492,9	IV	2220,7	2221,4	
I	2484,2	2485,8	III	2215,3	—	
II	2463.3	2463,2	IV	2195.9	2196,8	
I	2458,8	—	III	2194,0	—	
II	2435.0	2438,8	V	2188,1	—	
III	2425 0	—	IV	2172,3	2173,0	
II	2407,4	2407,6	V	2161,6	—	
III	2394,0	2394.3	IV	2149,9	2150,2	
II	2381,5	2381,6	V	2136,5	—	
III	2364,8	2365,4	IV	2127,8	2128,3	
II	2356,3	2356.5	V	2112,7	2113,0	
III	2337,7	2337,9	V	2089,3	2089,9	
II	2332.5	—	V	2066,8	2067,7	2068,4
III	2311,4	2311,4	V	2045,6	2046,3	2047,0

Von den Banden der 4. Gruppe hat Deslandres eine durch Zeichnung auf einer Skala der Schwingungszahlen wiedergegeben. Es ist die Bande $\lambda = 2311{,}468$ A ($N = 43162{,}55$). Durch Anwendung von zwei Prismen hat er ihre Auflösung erreicht. Er erkennt zwei Maxima, denen zwei Serien entsprechen, von denen die eine mehrfach die andere überholt. Auf meiner Platte war trotz der gewaltigen Dispersion des großen Gitters keine der Banden völlig aufgelöst; besonders an den Köpfen liegen die Linien ganz eng zusammen; das zweite Maximum ist in keiner der Banden zu erkennen. Am besten war ein Stück derselben Bande zu messen, die Deslandres gezeichnet hat. Die von mir gefundenen Werte habe ich mit den von der Skala abgelesenen Schwingungszahlen Deslandres (die Einheit und, wo nötig, die erste Dezimale sind geschätzt) verglichen. Durchweg sind meine Werte etwas größer, jedoch zeigte sich, daß vor und hinter den Stellen, wo die Serien sich überholen, meine Zahlen nur Mittelwerte sind, so daß wiederum eine vollständige Nachprüfung nicht möglich war. Nur zur Veranschaulichung setze ich ein Stück der Tabelle hierher.

Serie	Deslandres N	Wolter N
1. Kante	43260	43262,55
2. Kante	43248,5	—
II	43187,0	43188,14
I	83	84,30
II	79	80,83
I	75	75,78
II	71	73,08
I	66,5	67,23
II	64,5	64,97
I	57,5	56,66
II	55,5	
I	47,0	47,33
II	46	
I	37,5	37,73
II	37	
I	27,5	28,00
II	27,8	
I	17,2	17,88
II	17,0	
I	06,5	07,34
II	06,4	
I und II	43095,0	43095,83

Zum Schlusse sei einer prinzipiellen Ansicht Ausdruck gegeben, zu der die anscheinend ziemlich einfache Struktur der Banden der 4. Gruppe mir die Anregung gab. Soweit ich die Literatur übersehe, sind bis jetzt noch niemals die Deslandresschen Gesetze völlig ausreichend gewesen, um die Struktur von Banden aufzuklären. Bei geringer Dispersion leisten sie sehr gute Dienste, sobald aber die Messungen eine Genauigkeit bis auf Hundertstel oder gar Tausendstel A besitzen, da versagen sie. Ich meine daher, es sei nicht so sehr nötig, bei möglichst vielen Bandenspektren zu prüfen, ob die vorhandenen Gesetze hier zutreffend sind, sondern es müsse vorläufig erst nach neuen Gesetzmäßigkeiten gesucht werden, die sich der bis jetzt schon erreichten Genauigkeit der Messung möglichst eng anschließen. Dazu aber ist es nötig, daß zunächst einmal mit der größtmöglichsten Dispersion die allereinfachsten Banden der Untersuchung unterworfen werden. Für einen dahinzielenden Versuch möchte ich die Banden der 4. positiven Gruppe besonders empfehlen, da sie von vornherein einen klaren Überblick über ihre Struktur gewähren. In dem neuen Konen-Jungjohannschen

Spektralrohr ist jetzt ja auch ein Hilfsmittel an die Hand gegeben, das die Aufnahme auch von sonst lichtschwaschen Banden weit eher ermöglicht als früher. Sind erst einmal Gesetzmäßigkeiten gefunden, die wirklich hohen Ansprüchen an die Genauigkeit genügen, so wird auch schließlich die völlige Aufklärung von komplizierteren Banden, bei denen es auf die peinlichste Genauigkeit ankommt, (z. B. bei den Banden der 3. Gruppe) sicherlich gelingen. —

Die vorliegende Arbeit habe ich im physikalischen Institut der Universität in Bonn angefertigt. Mein Dank gilt in erster Linie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Kayser. Er regte mich zu dieser Arbeit an und war mir ein stets liebenswürdiger Berater. Großen Dank schuldige ich auch Herrn Professor Konen (Münster i. W.) für die Besorgung des Spektralrohres und manche wertvolle Ratschläge zur Benutzung desselben.

—

Anmerkungen.

1) Comptes Rendus. **106.** 842—846. 1888 u. Ann. chim. (6) **15.** 5—86. 1888.

2) J. Loos, Über Wellenlängen und Gesetzmäßigkeiten in den Hauptbanden des sogen. Kohlenoxydbandenspektrums. Dissert. Bonn. 1903.

3) Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemete. Fischer, Jena. 1905.

4) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. **XLV.** 10. 315—322. 1910.

5) Diese „5. Gruppe" wäre also eventuell als 11. Kohlespektrum obiger Aufzählung der Spektra beizufügen.

6) Ann. d. Phys., 4. Folge. **14.** 426—468. 1904.

7) l. c. 458.

8) Konen und Jungjohann, Über Spektralröhren mit Gleichstrombetrieb. Verhandl. der Phys. Ges. XII. Jahrg. Nr. 3. 145. 145f. Auch: Phys. Zeitschrift, XI. Jahrg. Nr. 4. 112—117. 1910.

9) Diese Batterie wurde mir von Herrn Prof. A. Pflüger freundlichst überlassen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

10) Meyenheim, Inaug.-Diss. Bonn 1904.

11) Vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie. **I.** 642 ff.

Referate.

Bücherbesprechungen.

Karl Stockhausen. Der eingeschlossene Lichtbogen bei Gleichstrom. 210 S mit 59 Abb. und 60 Tab. im Text sowie 4 Tafeln. Leipzig 1907, J. A. Barth. M. 6.—.

Mit der glänzenden Entwicklung der Lichterzeugung hat leider die Praxis der rationellen Untersuchung von Lichtquellen nicht Schritt gehalten. Gewiß fehlt es nicht an erfolgreichen Bemühungen zur Konstruktion ausgezeichneter photometrischer Apparate und zur Ausarbeitung einwandfreier Methoden — allein der Praktiker macht herzlich wenig Gebrauch von dem Erreichten; ja, man darf wohl ohne Übertreibung sagen, daß mit wenig physikalischen Konstanten so unvorsichtig umgegangen wird, wie mit photometrischen Daten. Oft findet man Angaben über Lichtstärken ohne den leisesten Hinweis, ob horizontale, mittlere sphärische oder dergl. Intensität gemeint ist; und Mitteilungen, ob die bei verschiedener Farbe der verglichenen Lichter naheliegenden Versuchsfehler durch ein geeignetes Verfahren ausgeschlossen wurden, sind kaum anzutreffen. Ebenso ungünstig sieht es gewöhnlich mit den Ausführungen über die thermischen, chemischen usw. Verhältnisse der betreffenden Lampe aus.

Um so erfreulicher ist das Erscheinen eines Werkes, das als ein Musterbeispiel exakter und vielseitiger Untersuchung eines Lampentyps zu bezeichnen ist Der Verf. schildert eingehend auf Grund sorgfältiger Studien die mechanischen Vorgänge im eingeschlossenen Lichtbogen, die elektrischen Erscheinungen, die chemischen Prozesse, die sich an den Kohlen und in dem Bogen abspielen und oft zu Explosionen Veranlassung gegeben haben, die Spektroskopie und das gesamte photometrische Verhalten dieser Lampenart. Vortreffliche photographische Aufnahmen der Apparate und der Phänomene erleichtern das Verständnis; in den Diagrammen und Tabellen ist viel wichtiges Material enthalten. Es wäre sehr zu wünschen, daß auch die anderen gebräuchlichen Lichtquellen in gleich gründlicher Weise untersucht und durch derartige Musterbeispiele allmählich die photometrische Praxis zu einer Höhe gebracht würde, auf der die meisten übrigen technischen Methoden sich längst befinden. K. Schaum.

Arthur Korn. Elektrische Fernphotographie und Ähnliches. 2. Aufl. 87 S. mit 21 Fig. im Text und 1 Tafel. Leipzig 1907, S. Hirzel. M. 2.—.

Der historische Teil der bekannten Monographie ist in der Neuausgabe erweitert worden; die inzwischen durchgeführten Veränderungen und Verbesserungen werden beschrieben, und ferner wird eine genaue Schilderung einer Station für elektrische Fernphotographie gegeben.

K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 12.

Über die Abschwächung mit Persulfat.

(II. Mitteilung.)

Von

E. Stenger und H. Heller.

Mit 2 Figuren.

In dieser Zeitschrift[1]) haben wir kürzlich eine Mitteilung über die Abschwächung mit Persulfat gebracht. Wir sehen uns heute veranlaßt, die an anderer Stelle[2]) gegebene Darstellung unserer Auffassung des chemischen Vorgangs der Persulfatabschwächung ausführlicher zu besprechen und durch neuere Versuche zu ergänzen, da inzwischen von Lüppo-Cramer eine andere Erklärung des Vorgangs veröffentlicht wurde.[3])

Lüppo-Cramer[4]) und Pinnow[5]) stellten fest, daß die abschwächende Wirkung des Ammoniumpersulfats durch Zusatz von Silbernitrat erhöht wird. Aufbauend auf dieser Tatsache und auf dem in unserer früheren Arbeit niedergelegten Befunde, daß von der Beschaffenheit des Wassers — im besonderen vom Chlorgehalt desselben — der Charakter des Abschwächungsprozesses mit Ammoniumpersulfat in weitgehendem Maße abhängig ist, haben wir die folgende Erklärung des Vorgangs gegeben. Die Wirkung des Ammoniumpersulfats ist nur eine geringe, so lange keine freien Silberionen in der Lösung vorhanden sind; erst wenn infolge der ersten Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf das Silber des Negativs Silberionen in der Lösung entstanden sind, tritt eine intensive Einwirkung ein. Eine Vergrößerung der Anzahl der Silberionen (Zusatz von Silbernitrat) erhöht die Wirkung, eine Entziehung von Silberionen drückt sie herab. Eine solche Entziehung tritt beim Vorhandensein von Chlorionen in der Lösung durch Bildung von wasserunlöslichem Chlorsilber ein. Ist die Anzahl der vorhandenen Chlorionen in der Lösung hinreichend groß, um an allen

Stellen der Platte die entstehenden Silberionen sofort der Lösung zu entziehen, so bleibt die Abschwächung an allen Stellen der Platte eine ganz geringe. Ganz anders verläuft die Abschwächung, wenn nur eine geringe Anzahl von Chlorionen in der Lösung ist (wie in unseren Leitungswässern); hier genügen zwar die vorhandenen Chlorionen an den dünnen Stellen der Platte, um die entstehenden Silberionen sofort zu paralysieren; diese Stellen werden also vor einer tiefgehenden Abschwächung geschützt. An den dichten Stellen aber entstehen im ersten Moment der Einwirkung des Persulfats mehr freie Silberionen, als sofort von den vorhandenen Chlorionen aufgenommen und abgeschieden werden können; es ist ein geringer Überschuß von Silberionen vorhanden, welcher sich dadurch, daß die Reaktion jetzt sofort viel intensiver wird, sehr schnell vermehrt und die Schutzwirkung der Chlorionen nicht zur Geltung kommen läßt. An der Grenze der geschützten und nicht geschützten Stellen entsteht in der Gradationskurve der „Knick“.

Bei Abwesenheit von Chlorionen tritt eine progressive beziehungsweise proportionale[6]) Abschwächung ein; bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Chlorionen wird die Abschwächung persulfatartig beziehungsweise superproportional. Es wird ohne weiteres verständlich, aus welchen Gründen der hierbei auftretende Knick in Abhängigkeit vom Chlorgehalt, von der Konzentration der Persulfatlösung und von der Einwirkungsdauer seine Lage verändert; er muß nach höheren Schwärzungen zu steigen bei größerer Konzentration der Chlorionen; er muß nach den Schatten zu sinken bei größerer Intensität der ersten Einwirkung, d. h. bei größerer Konzentration der Persulfatlösung; er muß auch mit wachsender Dauer der Einwirkung sinken, weil durch die Abscheidung von Chlorsilber die Gesamtmenge der Chlorionen allmählich abnimmt.[7]) Wie die persulfatartige Abschwächung in eine progressive in Abhängigkeit von der Erhöhung der Chlormengen in der Persulfatlösung übergeht, kann aus einem früher gegebenen Beispiel[8]) entnommen werden.

Lüppo-Cramers Auffassung sei im folgenden kurz wiedergegeben. Bei Zusatz bestimmter Mengen von Chloriden oder Bromiden zu oxydierenden Lösungen — der Autor spricht in erster Linie von Chromsäurelösungen, dann von Salpetersäure und überträgt seine Beobachtungen ohne weiteres auf Persulfat — tritt eine rein oxydative, silberlösende Wirkung in den Lichtern eines Ne-

gativs eher ein als eine Überführung in Halogensilber, während in den schwächer belichteten Bildteilen umgekehrt die Halogenisierung eher eintritt als die Herauslösung des Silbers, wodurch eine vorzugsweise sich auf die Lichter erstreckende Abschwächung bewirkt wird. Lüppo-Cramer beschreibt den Abschwächungsprozeß z. B. für eine chlornatriumhaltige Salpetersäurelösung folgendermaßen: Nach wenigen Augenblicken scheidet sich über den dichtest gedeckten Sensitometerfeldern außerhalb der Gelatineschicht ein ziemlich grobkörniges Chlorsilber ab, das leicht mechanisch entfernbar ist. Im Gegensatz hierzu läßt sich das an den schwächer belichteten Bildteilen sich bildende Chlorsilber nicht mechanisch entfernen, sondern es verbleibt am Ort seiner Entstehung, also innerhalb der Gelatineschicht. Dieses Verhalten erklärt Lüppo-Cramer mit der verschiedenen Struktur beziehungsweise mit der verschieden starken Oberflächenentwicklung der Negativsubstanz. Nach seiner Auffassung ist die Kolloidstruktur um so feiner, je kürzer das Bromsilber belichtet wurde und die Negativsubstanz geht mit zunehmender Belichtung allmählich in kompaktes Silber über. Je mehr sich das Silber dem kolloiden Zustand nähert, desto leichter werde es von Lösungen, welche Halogen abgeben können, oberflächlich in Halogensilber übergeführt; in den schwächer belichteten Stellen mit ihrem feiner verteilten Silber werde also sehr rasch Halogensilber gebildet; eine Lösung des Silbers an diesen Stellen sei dann nicht mehr möglich. Das kompaktere Silber der Lichter dagegen zeige gegen die Chlorierung infolge seiner sehr viel geringeren Oberflächenentwicklung eine erheblich größere Widerstandsfähigkeit. Da also hier der Schutz durch Chlorsilberbildung wegfällt, werde in den Lichtern das Silber leichter gelöst.

Wenn auch die Tatsache, daß sich bei den schwach gedeckten Feldern das Chlorsilber innerhalb der Schicht, bei den stärker gedeckten Feldern außerhalb der Schicht bildet, mit Einschränkungen im allgemeinen richtig ist, so ist nach unserer Auffassung die Erklärung Lüppo-Cramers doch nicht stichhaltig. Nach derselben wäre entsprechend dem allmählichen Übergang des Silbers von der kompakten Form zum kolloiden Zustand auch eine allmähliche Verminderung des Abschwächungsgrades von den Lichtern zu den Schatten zu erwarten, nicht aber der charakteristische „Knick" in der Gradationskurve der abgeschwächten Platte, den wir regelmäßig gefunden haben. Weiterhin wäre nicht erklärlich das so charak-

Tabelle 1.

Abschwächung mit

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen: Prozentgeh. der Lösg.	Versuchsbedingungen: Lösungswasser und Zusätze	Versuchsbedingungen: Einwirk.-Zeit in Min.	Schwärzung: 16	Schwärzung: 15	Schwärzung: 14	Schwärzung: 13
10a nicht abgeschw.	—	—	—	—	0,03	0,08	0,11
abgeschwächt	0,5	dest. Wasser	9	—	—	—	—
31a nicht abgeschw.	—	—	—	—	0,05	0,05	0,10
abgeschwächt	2,0	dest. Wasser +0,015 % Chlornatrium	2,5	—	0,05	0,12	0,16
fixiert	—	—	—	—	0,04	0,05	0,08
31b nicht abgeschw.	—	—	—	0,04	0,06	0,09	0,12
abgeschwächt	2,0	dest. Wasser + 0,1 % Chlornatrium	5	0,05	0,07	0,10	0,12
fixiert	—	—	—	—	—	0,02	0,04

Tabelle 2.

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen: Prozentgeh. der Lösg.	Versuchsbedingungen: Lösungswasser	Versuchsbedingungen: Einwirk.-Zeit in Min.	Schwärzung: 20	Schwärzung: 18	Schwärzung: 17
20—22 nicht abgeschwächt	—	—	—	0,02	0,04	—
20 abgeschwächt in unbewegter ausnivellierter Schale	2	Chlorhaltiges Charlottenburger Leitungswasser	3	0,02	0,04	0,06
21 abgeschwächt in unbewegter ausnivellierter Schale	2	Chlorhaltiges Charlottenburger Leitungswasser	5	0,02	0,04	0,06
22 abgeschwächt in unbewegter ausnivellierter Schale	2	Chlorhaltiges Charlottenburger Leitungswasser	10	0,00	—	0,00

teristische Wandern dieses Knicks von geringeren zu größeren Schwärzungen mit ganz minimalen Erhöhungen des Chlorzusatzes. Schon bei einem Chlorgehalt von nur 0,03 Prozent werden die Schwärzungen bis hinauf zu 3,0 vor der Einwirkung des Persulfats geschützt, also Schwärzungen, die wohl auch nach der Auffassung Lüppo-Cramers vorzugsweise kompaktes Silber enthalten.

Wir können uns der Erklärung Lüppo-Cramers auch deshalb nicht anschließen, weil durch die nachträgliche Behandlung mit Fixiersalz die Gradationskurve der abgeschwächten Platte in ihrem Charakter unverändert bleibt, während in den nach Lüppo-

Tabelle 1.

Ammoniumpersulfat.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung															Schleier
12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	a	b	c	
0,17	0,22	0,32	0,43	0,55	0,73	0,91	1,05	1,26	1,41	1,62	1,87	2,12	2,30	2,50	0,46
0,03	0,05	0,08	0,09	0,13	0,16	0,20	0,23	0,27	0,31	0,34	0,36	0,39	0,42	0,45	0,26
0,17	0,22	0,32	0,40	0,54	0,67	0,85	1,04	1,22	1,40	1,60	1,78	1,97	2,12	2,30	0,45
0,22	0,30	0,41	0,52	0,63	0,56	0,53	0,53	0,54	0,57	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61	0,36
0,11	0,16	0,24	0,35	0,45	0,32	0,32	0,34	0,36	0,40	0,41	0,44	0,44	0,44	0,44	0,28
0,17	0,24	0,32	0,43	0,58	0,74	0,91	1,11	1,27	1,45	1,61	1,79	1,96	2,17	2,34	0,36
0,18	0,26	0,34	0,44	0,59	0,77	0,96	1,13	1,30	1,47	1,65	1,81	1,98	2,15	2,32	0,34
0,06	0,13	0,19	0,24	0,35	0,45	0,57	0,72	0,82	0,92	1,02	1,15	1,25	1,40	1,56	0,27

Tabelle 2.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung															Schleier
16	15	14	13	12	11	10	8	6	4	2	1	a	b	c	
0,10	—	0,20	—	0,39	—	0,71	1,07	1,46	1,85	2,26	—	2,63	3,06	3,17	0,35
0,07	0,12	0,18	0,18	0,22	—	0,38	0,63	0,87	1,27	1,61	—	2,18	—	2,51	0,35
0,05	0,02	0,02	0,02	0,05	—	0,10	0,27	0,50	0,85	1,23	—	1,67	—	1,99	0,30
0,00	—	—	—	0,00	0,03	0,08	0,20	0,42	0,66	0,82	1,35	1,54	—	1,97	0,24

Cramers Ansicht analogen Fällen, welche später besprochen werden, sich die dichteren Felder nur wenig verändern, während das in den dünnen Feldern vorhandene weiße Chlorsilber sich weglöst, und dadurch die Gradation im Fixierbad „im Sinne einer gleichmäßigeren Abschwächung über das ganze Bild verändert wird" und naturgemäß verändert werden muß. In unserer ausführlichen Arbeit über die Persulfatabschwächung geben wir die Messungen einiger abgeschwächten Platten vor und nach der Behandlung im Fixierbad; dieselben zeigen keine Veränderung der Gradation.[9]) Allerdings waren diese Platten vor der ersten Messung nach dem Abschwächen bereits ganz kurz mit der unterbrechenden Natrium-

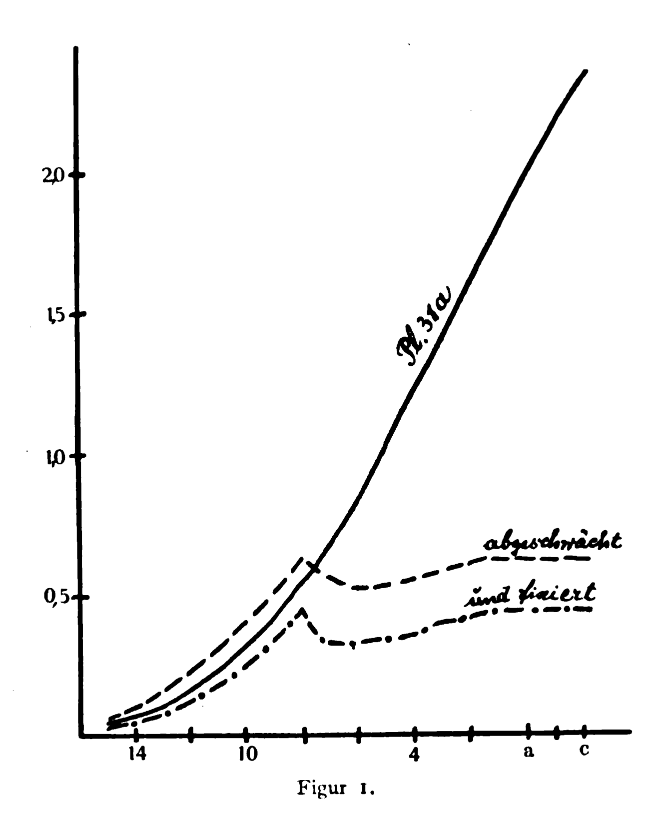
sulfitlösung behandelt worden, welche Chlorsilber, wenn auch bedeutend langsamer als Natriumthiosulfat, löst. Um diesem Einwand zu begegnen, wurden zwei Platten mit Persulfat abgeschwächt ohne Anwendung des Unterbrechungsbades, und diese dann vor und nach der Fixierbadbehandlung gemessen. (Tabelle 1, Platte 31a und 31b.) Eine Gradationsänderung der abgeschwächten Platte ist auch hier durch das nachträgliche Fixieren nicht eingetreten. Abgesehen davon, daß die Gesamtwirkung durch den Wegfall des Unterbrechungsbades eine bedeutend größere ist, sehen wir bei der Platte 31a, daß eine geringe Verstärkung der Felder unterhalb des Knicks eingetreten ist. Dies ist dieselbe Erscheinung, welche wir auch öfters bei der Abschwächung mit Persulfat in jodsalzhaltigen Lösungen beobachtet haben.[10]) Es ist also innerhalb dieser Felder das gesamte gebildete Chlorsilber in der Schicht geblieben und hat sich an das nicht gelöste Silber angelagert; das ist aber durchaus keine Bestätigung der Auffassung Lüppo-Cramers, sondern ergibt sich ganz von selbst aus unserer Erklärung des Vorgangs. Unterhalb des Knicks sind die Chlorionen im Überschuß gegenüber den sich bildenden Silberionen, während oberhalb des Knicks die Silberionen überwiegen. Unterhalb des Knicks finden die Silberionen in statu nascendi Chlorionen vor und bleiben mit diesen als Chlorsilber in der Schicht, während oberhalb des Knicks sich Chlorsilber der Hauptmenge nach erst außerhalb der Gelatineschicht beim Transport der Silberionen bilden kann.

Betrachtet man die Messungswerte der nach dem Abschwächen fixierten Platten vor und nach dem Fixieren, so sieht man, daß die aus den einzelnen Feldern durch das Fixieren herausgelösten Chlorsilbermengen stets bis zum „Knick" steigen, von da ab aber in den dichteren Feldern annähernd konstant bleiben. Auch diese Tatsache stimmt mit unserer Erklärung überein. Bei den Platten 31 (unserer früheren Arbeit[11]) und 31b (Tabelle 1), bei welchen sich die Schutzwirkung über die ganze Skala erstreckt, steigen dementsprechend die aus den einzelnen Feldern herausgelösten Chlorsilbermengen auch bis zu den größten Schwärzungen konstant an.

In Figur 1 geben wir entsprechend den Werten der Tabelle 1 Platte 31a ein Bild der Persulfatabschwächung in schwach chlorhaltiger Lösung vor und nach dem Behandeln der Platte im Fixierbad. Die Figur lehrt, daß eine wesentliche Gradationsänderung nicht eingetreten ist. Das hat seinen Grund darin, daß die Chlor-

silbermengen, welche sich unterhalb des Knicks anlagern und durch das Fixierbad entfernt werden, nur gering sind, weil ja eben unterhalb des Knicks sich keine freien Silberionen bilden konnten, und deshalb nur eine sehr geringe Persulfatwirkung stattgefunden hat.

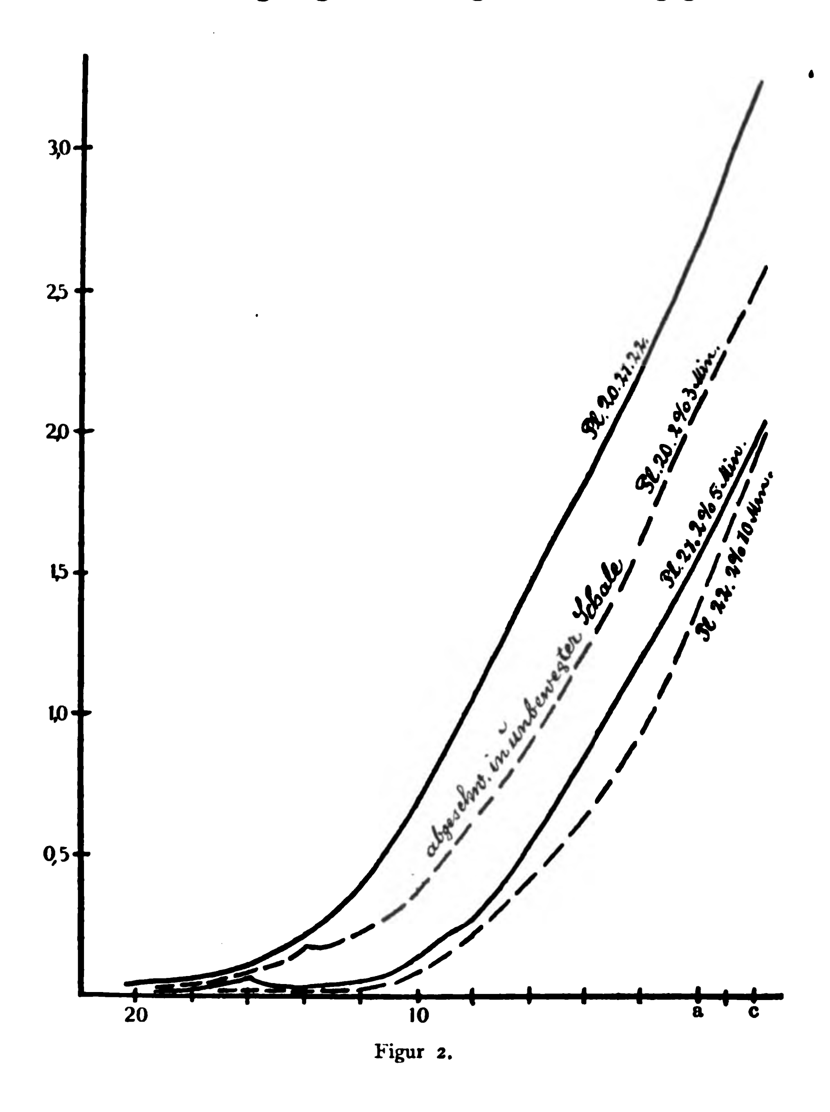
Besonders beweiskräftig für die von uns vertretene Auffassung der Persulfatabschwächung ist ein Versuch, den wir schon an an-



Figur 1.

derer Stelle[12]) beschrieben haben. An drei in ihren Schwärzungswerten gleichen Grundplatten (Tabelle 2, Platten 20—22) wurde die Einwirkung einer mit chlorhaltigem Wasser hergestellten Persulfatlösung in einer gut ausnivellierten, nicht bewegten Schale untersucht, und zwar innerhalb 3, 5 und 10 Minuten. Figur 2 gibt die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse. Wir sehen, daß der Knick, der nach 3 und 5 Minuten, wenn auch

auf kleinere Schwärzungen herabgedrückt, noch vorhanden ist, nach einer Abschwächung von 10 Minuten ganz verschwunden ist, und daß auch die Felder geringster Deckung sehr stark angegriffen sind.



Figur 2.

Nach unserer Auffassung ist das Sinken des Knicks und das allmähliche Verschwinden desselben sehr einfach dadurch zu erklären, daß die durch Chlorsilberbildung entfernten Chlorionen durch die Fernhaltung jeder von außen kommenden Bewegung der Flüssig-

keit nicht hinreichend durch neue aus der Lösung ersetzt werden, und daher auch über den Schattenpartien sehr bald erschöpft sind, also eine „persulfatartige“ Abschwächung nicht mehr verursachen können. Mit Lüppo-Cramers Auffassung einer das Silber wenig belichteter Plattenteile schützenden Chlorsilberbildung läßt sich das allmähliche Sinken und Verschwinden des Knicks nicht in Einklang bringen.

Lüppo-Cramer stellt durch seine Erklärung der Persulfatabschwächung in chlorhaltigen Lösungen eine Analogie her mit Beobachtungen, die er früher über die Einwirkung von Chromsäurelösungen,[13]) Salpetersäure[3]) und einigen anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. von Chinon[14]) bei Anwesenheit von Halogenen gemacht hat. Er fand, daß alle diese Lösungen eine stark „persulfatartige“ Wirkung ausüben, indem sie die Lichter herauslösen und die Schatten ungeschwächt lassen, und daß bei darauffolgender Behandlung im Fixierbad eine Gradationsänderung eintrat, dadurch, daß dann auch die Schatten herausgelöst wurden. Die Übertragung der Resultate, welche Lüppo-Cramer in Chromsäure- und Salpetersäurelösungen erhalten hat, auf den Persulfatabschwächer, verbietet sich schon deshalb, weil die in Betracht kommenden Halogenmengen, welche wir als maßgebend für den Charakter des Persulfatabschwächers gefunden haben, von ganz anderer Größenordnung sind. Bei Chromsäure und Salpetersäure konnten wir unter den von Lüppo-Cramer angegebenen Bedingungen seinen Befund nicht bestätigen. Während eine Chromsäuremischung (100 ccm einer 2 prozentigen Kaliumbichromatlösung mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure) auf unsere Scheinerskala sehr schnell zerstörend einwirkt, verläuft der Prozeß bei Zugabe von 3 ccm konzentrierter Salzsäure oder 1 g Bromkalium in der Weise, daß sich alle Felder gleichmäßig mit einer Schicht von Chlorsilber beziehungsweise Bromsilber langsam überziehen, ohne daß ein Herauslösen der Lichter zu bemerken ist. Im Fixierbad bleibt dann, je nach der Dauer der Einwirkung der Chromsäurelösung, von den dichtesten Feldern mehr oder weniger Silber zurück, während die dünnen ganz gelöst werden. Genau so ist das Verhalten der in Chromalaunlösung gehärteten Platten in der von Lüppo-Cramer angegebenen chlorsalzhaltigen Salpetersäure (30 ccm Wasser, 30 ccm Salpetersäure [1,4], 2 ccm Chlornatriumlösung, 10 prozentig). Niemals wurde ein „persulfatartiges“ Herauslösen der Lichter beobachtet. Mit dem gleichen Resultat wurden

diese Versuche auch mit Platten wiederholt, welche unter einer Chapman-Jones-Skala so belichtet waren, daß die höchstbelichteten Felder schon das graue Silber zeigten. Es ergab sich auch kein Unterschied in Abhängigkeit davon, ob die Platten in Rodinal oder Metol-Soda nach Lüppo-Cramers Vorschrift entwickelt waren.

Auch bei dem Chinon[16]) stimmte unser experimenteller Befund mit Lüppo-Cramers Angabe nicht überein, solange der Schwefelsäurezusatz sich in den von Lumière und Seyewetz als praktisch empfehlenswert angegebenen Grenzen hielt (Chinon 0,5 g, Wasser 100 ccm, Schwefelsäure 2 cm). Zur Prüfung des Einflusses von Halogenen wurden dieser Abschwächerlösung auf 100 ccm 2 ccm einer 1 prozentigen Chlornatriumlösung zugesetzt entsprechend den Chlormengen, welche dem Persulfatabschwächer einen persulfatartigen Charakter verleihen. Bei diesen Mengenverhältnissen verlief der Abschwächungsprozeß ganz ähnlich, wie er oben für Chrom- und Salpetersäure in halogenhaltiger Lösung beschrieben wurde. Erst wenn in chlorhaltigen Chinonlösungen der Schwefelsäuregehalt erheblich über das praktisch empfehlenswerte Maß (statt 2 ccm Schwefelsäure z. B. 10 ccm) gesteigert und dadurch die Abschwächung bedeutend rapider wird, tritt eine Wirkung ein, welche den Beobachtungen Lüppo-Cramers bei Chromsäure- und Salpetersäurelösungen ähnlich ist. Sofort nach dem Einbringen der Platte bildet sich über den dichtesten Feldern außerhalb der Schicht Chlorsilber, welches sich als Trübung in der Lösung verbreitet, während sich auf den dünneren Feldern wie gewöhnlich ein Chlorsilberbeschlag bildet. Diese Erscheinung erklärt sich ungezwungen durch die bedeutend gesteigerte Intensität der Abschwächung in der sehr stark sauren Lösung; es entwickeln sich so viele Silberionen in den dichtesten Feldern, daß dieselben nicht mehr eine genügende Anzahl von Chlorionen vorfinden, um als Chlorsilber in der Schicht zurückgehalten zu werden, und daher in der Hauptmenge erst außerhalb der Schicht als Chlorsilber ausgeschieden werden. Die Analogie dieses Falles mit der Persulfatabschwächung in chlorhaltiger Lösung ist nur eine unvollkommene und erstreckt sich nicht auf das Wesentliche dieses Abschwächungsprozesses. Bei der stark sauren Chinonlösung steigert sich die Intensität der Silberionenbildung von den dünnen zu den dichten Feldern mit der vorhandenen Silbermenge; bei chlorhaltigen Persulfatlösungen wird eine kräftige Abschwächung überhaupt erst

durch die Bildung freier Silberionen bewirkt und mit dem Wachsen der Anzahl dieser Ionen immer weiter gesteigert. Es besteht zwar in beiden Fällen auf der Skala eine Grenze, unterhalb welcher sich Chlorsilber nur in der Schicht, oberhalb welcher es sich der Hauptmenge nach erst außerhalb der Schicht bildet; während aber bei der Chinonlösung die unteren Felder ganz oder zum größten Teil in Chlorsilber verwandelt sind, hat sich beim Persulfat nur eine sehr geringe Menge Chlorsilber in der Schicht gebildet. Dieser Unterschied tritt beim Fixieren deutlich zutage; während bei der Chinonabschwächung durch völliges Herauslösen der in Chlorsilber verwandelten Negativsubstanz der schwach gedeckten Felder eine völlige Änderung der Gradation eintritt, bleibt sie bei der Persulfatabschwächung fast unverändert.

Das verschiedenartige Verhalten der chlorhaltigen Chinonlösungen je nach dem Gehalt an Schwefelsäure zeigt, daß nicht der mehr oder weniger kolloide Zustand der Negativsubstanz dafür maßgebend ist, ob das Chlorsilber in der Schicht verbleibt oder sich erst außerhalb der Schicht bildet, sondern daß die Rapidität des Abschwächungsprozesses ausschlaggebend ist. Daß wir bei Chrom- und Salpetersäure Lüppo-Cramers Befund nicht bestätigen konnten, liegt wohl an Zufälligkeiten (Plattensorte usw.) in den Versuchsbedingungen, durch welche sich bei uns der Prozeß weniger rapid gestaltete.

Nach unseren Untersuchungen hat der Persulfatabschwächer in destilliertem Wasser den „Charakter“ eines progressiven beziehungsweise proportionalen Abschwächers. Damit soll gesagt sein, daß die Abschwächung sich einer proportionalen nähert, ohne die Bedingungen einer solchen in allen Fällen ganz zu erfüllen. Bei geringer Einwirkungsdauer (1—2½ Minuten) liegt die Abschwächung ungefähr in der Mitte zwischen einer subtraktiven und einer rein proportionalen Abschwächung. Erst bei längerer Einwirkungsdauer (5 Minuten) wird die Abschwächung vollkommen proportional. Dieser Umstand könnte, wie dies Scheffer[16]) früher getan hat, erklärt werden aus dem Verhältnis von Diffusions- zu Lösungsgeschwindigkeit, welches bei dem langsam wirkenden Persulfatabschwächer ein größeres ist als z. B. beim Farmer-Abschwächer. Doch ist diese Erklärung nicht hinreichend; denn wir haben bei unserer Untersuchung des Chinonabschwächers gefunden, daß sich dieser, obgleich er noch bedeutend langsamer arbeitet als der Persulfatabschwächer, doch viel weniger schnell einem rein pro-

portionalen Abschwächer nähert, so daß z. B. auch nach einer Einwirkung von 10 Minuten beim Chinonabschwächer noch keine völlige Proportionalität erreicht ist. Zur Erklärung des relativ schnellen Übergangs des Persulfats vom subtraktiven Abschwächer zum proportionalen muß deshalb der Umstand berücksichtigt werden, daß seine Wirkung durch das beim ersten Angriff entstehende lösliche Silbersalz in hohem Maße gesteigert wird, und er also dort die größte Kraft entwickelt, wo die Silberionen die größte Konzentration erreichen; das ist an den am stärksten gedeckten Stellen des Negativs der Fall; hier entsteht die größte Anzahl Silberionen, welche den chemischen Prozeß immer mehr beschleunigen, indem sie wieder die Bildung neuer Silberionen verursachen. Durch dieses dem Persulfat eigene Verhalten ist die Möglichkeit gegeben, den Persulfatabschwächer auch in destilliertem Wasser zu einem superproportionalen („persulfatartigen") zu machen: wenn man nämlich hinreichend verdünnte Lösungen (1 Prozent) genügend lange (z. B. 9 Minuten) einwirken läßt. Platte 10a in Tabelle 1 demonstriert diese Wirkung. Berechnet man, wieviel von der ursprünglichen Schwärzung durch die Abschwächung prozentual gelöst worden ist, so findet man, daß von der Schwärzung 0,3 etwa 75 Prozent, von der Schwärzung 2,5 aber 82 Prozent gelöst worden sind; es liegt also eine schwach superproportionale Wirkung vor. Es ist hier allerdings schon die Grenze einer praktisch brauchbaren Abschwächung überschritten.

Man sieht also auch wieder aus dem zuletzt Gesagten, daß das Wesentliche für den Abschwächungsprozeß mit Persulfat die Bildung von Silberionen in der Lösung ist und daß hierauf sein eigenartiges Verhalten sowohl in destilliertem Wasser, wie auch in chlorhaltigen Lösungen beruht.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschrift. **IX.** 73. 1910.

2) Photogr. Rundschau. **24.** 199. 1910.

3) Photogr. Korrespondenz. **47.** 489. 1910.

4) Wissenschaftl. Arbeiten 1902. 59.

5) Diese Zeitschrift. **VI.** 133. 1908.

6) Über die von Schuller und von Luther vorgeschlagenen Nomenklaturen der Abschwächer siehe Photogr. Rundschau. **24.** 161 u. 165. 1910.

7) Praktische Beweise für diese Tatsachen wurden in unserer ausführlichen Mitteilung Zeitschrift für Reproduktionstechnik. **XII.** 162. 178. 1910; **XIII.** 5. 20. 34. 50. 70. 1911 gegeben.

8) Diese Zeitschrift. **IX.** 77 (auch Tab. 3 u. Fig. 2) u. 82 (auch Tab. 4). 1910.
9) Zeitschrift f. Reproduktionstechnik. **XIII.** 71. 1911.
10) Ebenda. 53.
11) Diese Zeitschrift. **IX.** 80. 1910.
12) Zeitschrift f. Reproduktionstechnik. **XIII.** 34. 1911.
13) Photogr. Korrespondenz. **44.** 232. 1907.
14) Phot. Wochenblatt. **36.** 442. 1910.
15) Wir haben die Wirkungsweise des neuerdings von Lumière u. Seyewetz angegebenen Chinonabschwächers eingehend untersucht und berichten die Resultate an anderer Stelle (Zeitschrift f. Reproduktionstechnik. **XIII.** 1911), wo auch die Messungsresultate der in vorliegender Arbeit besprochenen Platten zu finden sind.
16) Eders Jahrbuch für Photographie 1907. 26; 1908. 120.

Charlottenburg, Photochemisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule, März 1911.

Eingegangen am 5. April 1911.

Das Absorptionsspektrum des Anilins im Ultravioletten.

Von

Hermann Koch.

Mit einer Tafel.

Vorliegende Arbeit, die ich auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kayser unternahm, schließt sich an die Arbeiten von L. Grebe: „Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einige seiner Derivate im Ultravioletten", Bonn 1905, sowie an die Arbeit von Mies: „Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten", Bonn 1909, an.

Sie beschäftigt sich mit der Absorption ultravioletter Strahlen durch Anilin, gleichfalls ein Derivat des Benzols, das aber bisher noch nicht eingehend untersucht ist.

Denn gerade das Benzol und seine Derivate weisen im Ultravioletten ein äußerst scharfes und regelmäßiges Bandenspektrum auf, und daher ist ihre Untersuchung von großem Interesse, da man bei so charakteristischen Spektren am ehesten hoffen kann, einen Einblick in den Zusammenhang zwischen Konstitution und Absorption zu erhalten. Besonders wichtig aber ist es, die Absorption eines Körpers unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu unter-

suchen; denn so wird man die Vorgänge, die bei der Absorption des Lichtes mitspielen, am besten erkennen können. Emission, sowie auch Absorption beruhen ja in letzter Linie auf den Schwingungen der Atome oder, wie man neuerdings annimmt, der mit den Atomen verbundenen Elektronen. Ändern sich nun diese Schwingungen etwa unter dem Einfluß der Temperatur, der Masse oder des Druckes, so kann man die Wirkung auf die Absorption leicht verfolgen. Sollten aber diese Eigenschwingungen sich vollkommen verändern, so könnte man annehmen, daß diese Veränderung herrühre von einer vollkommenen Änderung des Molekels. Es hält nun nicht schwer, irgendwelche derartige Änderungen auf der photographischen Platte sichtbar zu machen.

Pauer hat in seiner Arbeit (Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten, Wied. Ann. 61, 363ff.) darauf hingewiesen, daß Anilin im Ultravioletten ein schönes Absorptionsspektrum zeigt; Grebe hat dies in seiner Arbeit (l. c.) bestätigt. In vorliegender Arbeit werden Anilindämpfe, sowie auch Lösungen von Anilin in Alkohol untersucht.

I. Versuchsanordnung.

Die Lichtquelle, die ich benutzte, ist von Konen angegeben; sie beruht darauf, daß ein Aluminiumfunke unter Wasser ein einigermaßen kontinuierliches Spektrum gibt, das sehr weit ins Ultraviolette reicht. Allerdings finden sich bei λ 2660,5, λ 2651,5, λ 2575.5, λ 2568 umgekehrte Aluminiumlinien, sowie bei etwa λ 2880 eine mir unbekannte Bande, die wie Grebe (l. c.) annimmt, vom Wasserdampf herrührt. Etwaige Messungsfehler in diesen Gebieten kann ich daher nur auf diese den kontinuierlichen Grund störenden Linien zurückführen.

Ein rechteckiges Glasgefäß trug vorne ein Quarzfenster zum Austritt der ultravioletten Strahlen; im Innern befand sich eine leicht regulierbare Funkenstrecke. Die Aluminiumelektroden befanden sich je an der Spitze einer langen Schraube, die so in das Gefäß eingefügt war, daß man leicht von außen die beiden Aluminiumenden gegeneinander bewegen konnte. Die Funkenstrecke im Wasser durfte 1 mm nicht überschreiten, weil sonst kein Funke mehr überging, sondern nur noch dunkle Entladung eintrat. Die Dicke der Aluminiumdrähte betrug 2 mm. Das Gefaß war ferner mit einer Wasserleitung verbunden, die kontinuierlich das durch



das schnelle Zerstäuben der Elektroden getrübte Wasser entfernte und frisches zuführte.

Die Elektroden waren mit einem Ruhmkorffschen Induktorium von 30 cm Schlagweite verbunden, das mit Wechselstrom von etwa fünfzig Wechseln betrieben wurde. Dazwischen war noch eine Funkenstrecke von 2 cm Schlagweite und eine große Leidener Flasche eingeschaltet.

Ein Steinheilscher Quarzspektrograph diente als Spektralapparat. Er war so justiert, daß im Ultravioletten auf 1 mm der photographischen Platte etwa 10 A.-E. kamen. Das Licht der oben erwähnten Lichtquelle besitzt nur sehr geringe Ausdehnung und mußte daher mit einer sphärischen und einer zylindrischen Quarzlinse auf den Spalt entworfen werden. Von Wichtigkeit war dabei, daß die Lichtquelle und die Mittelpunkte der Linsen mit der Längsachse des Kollimatorrohres auf einer Geraden lagen; denn nur so konnten Prisma und Linsen ausgenutzt werden. Zwischen den beiden Linsen befand sich das jeweilige Absorptionsgefäß.

Die Aufnahmen wurden auf Platten größter Empfindlichkeit der Firma Lumière et ses fils, Lyon, Monplaisir gemacht. Mit Agfa-Rodinal-Entwickler wurden die Platten entwickelt.

Das Anilin wurde als reines Anilin von Merck bezogen, mußte aber wegen seiner überaus großen Empfindlichkeit gegen Licht und Luft mehrmals destilliert werden.

Zur Messung diente die Teilmaschine des Bonner physikalischen Instituts, oder in den meisten Fällen ein Maßstab mit 0,1 mm Teilung.

Als Normalen für die Messung der Banden wurden Linien aus dem Funkenspektrum des Eisens verwendet. Das Eisenspektrum wurde bei halbabgeblendetem Spalt über die Platte geworfen.

Die Wellenlängen der Normalen wurden bestimmt aus dem „Atlas der Bogen- und Funkenspektra von Hagenbach und Konen“, gleichzeitig verglichen mit dem Bogenspektrum nach Kayser und Runge. Die Normalen waren:

2986,5	2841	2665,5
2964,5	2811,5	2632
2948	2785	2600
2924,5	2756,75	2586,5
2901,5	2729	2564,5
2880	2705	2531
2858	2686	2504,5



Die Wellenlängen wurden graphisch berechnet, indem die gefundenen Differenzen des Maßstabes auf Koordinatenpapier als Abszissen, die Wellenlängen der zugehörigen Normalen als Ordinaten aufgetragen wurden. Die erhaltenen Punkte verbindet man durch eine Kurve. Hat man dann für eine zu bestimmende Bande die Differenz auf dem Maßstab gemessen, so kann man aus der Kurve unmittelbar die zugehörige Wellenlänge finden.

Die Belichtungsdauer bei Dämpfen betrug ca. 10—30 Minuten, bei den Lösungen bis zu einer Stunde. Die Genauigkeit der Messung beträgt ungefähr ± 1 A.-E., bei unschärferen Banden können Fehler bis zu ± 2 A.-E. vorkommen.

II. Banden des Anilindampfes bei Atmosphärendruck.

Als Absorptionsgefäß diente zunächst ein 10 cm langes Messingrohr, das an den Enden mit senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatten verschlossen war. Das Rohr hatte noch einen äußeren Mantel, um Wasser aufzunehmen, wodurch dann die jedesmalige Temperatur hergestellt wurde. Durch Erhitzen des Wassers wurden die Dämpfe nacheinander auf 15°, 35°, 45°, 60°, 70°, 80° C gebracht. Bei den höheren Temperaturen war darauf zu achten, daß die Quarzplatten sich nicht durch die jetzt stark entstehenden Anilindämpfe beschlugen, da hierdurch fast alles Licht absorbiert wurde. Es mußten daher von Zeit zu Zeit die Quarzplatten erwärmt werden, damit sie die gleiche Temperatur wie das Messing annahmen.

In den folgenden Tabellen sind die Messungen niedergelegt. Von jeder Platte wurden mehrere Messungen gemacht; das Mittel von allen ist als definitive Messung angegeben.

Tabelle 1.

$D = 10$ cm.

λ	J	$T = 15^0$	35^0	45^0	60^0	70^0	80^0	Frühere Messungen: Pauer	Grebe
A. 2977	Sch.	o	o	o	o	o	—	75	
72	m.	o	o	o	o	o	—		
68	schw.	o	o	o	o	o	—		
64	„	o	o	o	o	—	—		
60	m.	o	o	o	—	—	—		
56	sch.	—	—	—	—	—	—	57	56
52	schw.	o	o	—	—	—	—		
48	sch.	—	—	—	—	—	—		
44	m.	o	o	—	—	—	—	45	
40	schw.	o	o	—	—	—	—	40	40

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	λ	J	T = 15°	35°	45°	60°	70°	80°	Frühere Messungen: Pauer	Grebe
A.	2936	sch.	—	—	—	—	—	—	35	36
	31	schw.	o	o	—	—	—			
	26	"	o	o	—	—	—			
	23	st. u. br.	—	—	—	—	—			
	20	"	—	—	—	—	—			
	16	sch.	—	—	—	—	—		15	14
	12	schw.	o	o	—	—	—			
	10	"	o	o	—	—	—		10	11
	08	"	o	o	—	—	—			
	04	st. u. br.	—	—	—	—	—		00	03
A.	02	"	—	—	—	—	—			
	2899	m.	—	—	—	—	—			
	96	sch.	—	—	—	—	—		95	94
	94	s. schw.	o	o	—	o	o			
	92	sch.	—	—	—	—	o			
	89	st.	—	—	—	—	o		87	88
	85	sch.	—	—	—	—	—		85	
	80	schw.	o	—	—	—				
	76–75	st. u. br.	—	—	—	—			75	76
	71	st. br.	—	—	—	—			70	72
A.	69	"	—	—	—	—				68
	66	schw.	o	—	—	—				
	63	m.	o	—	—	—			62	64
	61	schw.	o	o	—	o				
	60	m.	o	—	—	o				59
	56	st. br.	—	—	—	—				56
	52	m.	—	—	—	—				
	50	schw.	o	o	—	o				
	48	"	o	—	—	o				
	44	m.	—	o	—	—				
	40	"	o	—	—	o				
	37	"	—	—	—	o				37
	33	"	—	—	—	o				35
	32	schw.	o	—	—	o				32
A.	30	sch.	—	—	—	—				
	26	m.	o	—	—	o			25	
	23	s. schw.	o	o	—	o				
	16	m. u. br.	—	—	—	—				
	12	m.	—	—	—	—				
	08	"	o	o	—	o				
	04	"	—	—	—	—				04
	00	m. u. br.	—	—	—	o				
	2797	m.	—	—	—	o				
A.	95	sch.	—	—	—	—				96
	91	m.	—	—	—	—				92
	87	schw.	o	o	—	o				
	82	m.	—	—	—	—				
	78	"	—	—	—	—				
	74	"	o	o	—	o				
	69	m. u. br.	—	—	—	o				
	65	sch.	—	—	—	o				
	62	m.	o	—	—	—				62
A.	57	sch.	—	—	—	—				55
	45	m. u. br.	—	—	—	—				

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	λ	*J*	*T* = 15°	35°	45°	60°	70°	80°	Frühere Messungen: Pauer	Grebe
	2741	schw.	—	—	—	—				
	38	„	o	—	—	—				
	33	m.	—	—	—	—				
	29	schw.	o	—	—	o				
A.	24	m.	o	—	—	—				
	20	schw.	o	o	—	—				
	16	„	—	—	—	—				
	12	„	—	—	—	o				
	08	„	—	—	—	—				
	05	„	o	—	—	—				
	00	schw. u. br.	o	—	—	—				
	2697	schw.	o	o	—	—				
A.	94	m. u. br.	—	—	—	—				
	87	schw.	o	—	—	o				
	81	„	—	—	—	—				
	77	„	—	—	—	—				
	69	s. schw.	o	o	—	—				
A.	65	m.	—	—	—	—				
	57	s. schw.	o	o	—	—				58
	52	schw.	—	—	—	o				50
	48	„	o	—	—	o				
	44	s. schw.	o	o	—	—				
	40	„	o	—	—	—				
	32	„	o	—	—	—				
	26	schw.	o	—	—	o				
	08	s. schw.	o	o	—	—				
	2599	„	o	o	—	—				88
	62	„	o	o	—	—				78
	29	„	o	o	—	o				
	06	„	o	o	—	—				
	2477?	„	o	o	—	o				

Ferner ist eine Intensitätsschätzung der Banden beigegeben, und zwar bedeutet: sch = scharf, st = stark, m = mittelstark, br = breit, schw = schwach, s. schw = sehr schwach. Allerdings hält es oft schwer, bei jeder Bande das Richtige zu treffen; denn durch die Übereinanderlagerung der einzelnen Serien wird das Spektrum kompliziert, und manche Bande tritt weniger stark hervor, dadurch, daß sie ins Absorptionsgebiet einer anderen fällt.

Ein A am Rande bedeutet, daß dort eine neue Bandengruppe beginnt. Ein Strich in der Tabelle besagt, daß die Wellenlänge sich an dieser Stelle findet, eine Null, daß sie dort fehlt. Die beiden letzten Kolonnen bringen die Messungen von Pauer und Grebe.

Die Aufnahmen bei 15° und 35° C zeigen noch mehr Banden, jedoch so schwach, daß man sie nicht messen konnte.

Bei allen Aufnahmen sind die Kanten der letzten Banden verwaschen, so daß ich sie nur unter Vorbehalt angeben kann.

Die bei einer Temperatur von 45° C gemachte Aufnahme weist von allen die meisten Banden auf, und zwar sind diese an manchen Stellen so scharf, daß man, wie auch schon Grebe betonte, annehmen möchte, es handle sich um ein Linienspektrum. Pauer hat dies ja angenommen. Die drei ersten Aufnahmen zeigen nach den längeren Wellen hin noch einige verwaschene Banden, die erst bei den folgenden hervortreten, so daß eine Messung möglich war.

Durch die bei 60° C schwach eintretende allgemeine Absorption wird das Spektrum etwas verschwommen. Sie legt sich über das Spektrum, und kann bei noch höherer Temperatur, falls die Schichtdicke konstant bleibt, die Banden ganz verdecken. So tritt denn auch bei einer Temperatur von 70° C von λ 2885 und bei einer solchen von 80° C schon λ 2936 an allgemeine Absorption ein.

Bei noch höheren Temperaturen waren Banden überhaupt nicht wahrzunehmen.

Grebe hat eine Temperatur von 25—30° C angewendet, Pauer eine solche von 35° C. Letzterer hat deshalb auch an einigen Stellen mehr Banden gemessen als Grebe. Die Temperatur ist jedenfalls nicht gleichgültig für die Aufnahme. Nicht sehr verschieden von meinen Messungen sind die von Grebe. Die vier letzten von Grebe gemessenen Banden fallen in das Bereich der Aluminiumlinien und sind vielleicht mit diesen identisch.

Da nun die Dichte des Dampfes bei steigender Temperatur sehr schnell zunimmt, gleichzeitig aber auch die Absorption wächst, so daß schließlich nichts mehr hindurchgelassen wird, muß man, um auch bei höheren Temperaturen günstige Aufnahmen zu erzielen, die Schichtdicke entsprechend verändern. Es wurden daher jetzt ähnliche Absorptionsgefäße benutzt, wie das erst beschriebene, nur kleiner. Die erste Kolonne der folgenden Tabelle gibt die Messung einer Aufnahme, die bei einer Schichtdicke von 2,5 cm und bei einer Temperatur von 80° C. gemacht wurde. Auch bei dieser Aufnahme machte sich die allgemeine Absorption noch etwas bemerkbar.

Die Schichtdicke wurde dann noch weiter verringert, und zwar wurde der neue Versuch mit einem Fläschchen, das aus geschmolzenem Quarz hergestellt und parallelepipedisch war, gemacht. Die Schichtdicke betrug in diesem Falle 1 cm. Erwärmt wurde das Fläschchen elektrisch in einem mit Draht umwickelten Asbestkasten.

Da aber die Durchgangsstelle der Strahlen nicht geschliffen war, dauerte die Aufnahme erstens viel länger, dann war auch die Photographie lange nicht so gut gelungen, so daß nur vereinzelt Banden zu messen waren (vgl. Tab. 2, 2. Kol.).

Es wurde ferner die Absorption bei einer Schicht, die dicker als 10 cm war, untersucht. Natürlich konnte dies nur bei einer möglichst tiefen Temperatur geschehen. Ein Messinggefäß von 25 cm Länge wurde verwandt, und die Anilindämpfe auf eine Temperatur von 5° C gebracht. Um die Temperatur konstant zu halten, befand sich das Gefäß in einer Asbestpackung (vgl. Tab. 2, 3. Kol.). Mit Hilfe des oben genannten Quarzfläschchens wurde endlich auch noch ungesättigter Dampf, der sich unter einem Druck von mehr als einer Atmosphäre befand, untersucht. Etwas Anilin wurde eingefüllt, dann das Fläschchen zugeschmolzen und auf 85° C erhitzt. Leider wurde auch hier das auffallende Licht durch die vorhin erwähnten Mängel so sehr geschwächt, daß die Aufnahme nicht vollständig geriet; doch finden sich die stärksten Banden auch hier (vgl. Tab. 2, 4. Kol.).

Das Spektrum des Anilins liegt sehr weit nach Rot, weiter nämlich als die Spektra der übrigen Benzolderivate. Es ist ein gesetzmäßig gebautes ausgesprochenes Bandenspektrum. Die einzelnen Banden sind nicht aufgelöst.

Die Bandenköpfe liegen nach Violett zu; sämtliche Banden sind nach Rot abschattiert.

Man sieht aus den Tabellen, daß sich überall das gleiche charakteristische Bandenspektrum wiederfindet. Eine Verschiebung oder Verbreiterung der Banden ist nicht zu bemerken. Temperatur, Schichtdicke und Druck sind bei vorliegenden Untersuchungen ohne jeden Einfluß auf die Anilindampfbanden geblieben.

Die kleinen Abweichungen, die sich vielleicht dennoch hier und da vorgefunden haben, können als Messungsfehler gelten.

Was nun die Absorption angeht, so ist zu unterscheiden zwischen selektiver und allgemeiner Absorption.

Bezüglich der ersteren findet sich bei meinen Aufnahmen keinerlei Veränderung bei Variation der Temperatur oder Schichtdicke. Die Lagerung der einzelnen Banden ist im ganzen Gebiet unbeeinflußt geblieben. Nur nahm die Intensität der Banden, solange nicht allgemeine Absorption eintrat, mit steigender Temperatur zu. Vor allem zeigte sich dies in dem nach Rot zuliegenden Teile des Spek-

Tabelle 2.

$D = 2{,}5$ cm, $D = 1$ cm, $D = 25$ cm.

λ	$T = 80^0$	$T = 86^0$	$T = 5^0$	$T = 85^0$
A. 2977	—	o	o	o
72	—	o	o	o
68	o	o	o	o
64	o	o	o	o
60	—	—	o	—
56	—	—	—	—
52	—	o	o	o
48	—	—	—	—
44	—	o	—	o
40	—	o	o	o
A. 36	—	—	—	—
31	—	o	o	o
26	—	o	o	o
23	—	—	—	—
20	—	—	—	—
16	—	—	—	—
12	—	o	o	o
10	—	o	o	o
08	—	o	o	o
04	—	—	—	—
A. 02	—	—	—	—
2899	—	o	—	o
96	—	—	—	o
94	o	o	o	o
92	—	—	—	o
89	—	—	—	—
85	—	—	—	—
80	—	o	o	o
76–75	—	—	—	—
71	o	o	—	o
A. 69	—	—	—	—
66	—	o	—	—
63	o	o	o	o
61	o	o	—	o
60	o	o	—	o
56	—	—	—	—
52	—	—	—	—
50	o	o	—	o
48	o	o	—	o
44	—	o	o	o
40	o	o	—	o
37	o	—	—	—

λ	$T = 80^0$	$T = 86^0$	$T = 5^0$	$T = 85^0$
2833	o	o	—	o
32	o	o	o	o
A. 30	—	—	—	—
26	—	o	—	o
23	o	o	o	o
16	—	—	—	—
12	—	—	—	—
08	—	—	—	—
04	—	—	—	o
00	—	—	—	—
2797	—	—	—	—
A. 95	—	—	—	—
91	—	o	—	o
87	o	—	o	o
82	o	—	—	—
78	o	—	—	—
74	o	o	—	o
69	o	—	—	o
65	o	o	—	o
62	o	o	—	o
A. 57	—	—	—	—
45	—	—	—	—
41	o	—	—	—
38	o	o	—	o
33	—	—	—	—
29	—	o	o	o
A. 24	—	—	—	—
20	—	o	—	o
16	—	—	—	o
12	—	—	—	—
08	—	—	—	—
05	o	o	—	o
00	o	o	o	o
2697	o	—	o	o
A. 94	—	—	—	—
87	o	—	o	o
81	o	—	—	—
77	o	—	—	—
69	o	o	o	o
A. 65	o	—	—	—
44	—	o	o	o

trums. Ich konstatierte auch, daß die Bandenköpfe der längsten Wellen erst bei den hohen Temperaturen hervortraten.

Anders verhält es sich mit der allgemeinen Absorption. Sie nimmt bei steigender Temperatur und konstanter Schichtdicke dauernd zu, besonders stark in dem nach den längeren Wellen liegenden

Teile. Sie beginnt zunächst in dem Gebiete zwischen λ 2870 und λ 2790, verbreitert sich dann plötzlich über das ganze Gebiet und verdunkelt so gänzlich das Spektrum.

In den folgenden Tabellen ist der Versuch gemacht, die Gesetzmäßigkeit des Spektrums darzutun. Zunächst sind drei Serien aufgestellt, die besonders stark hervortreten. In der ersten, mit A bezeichneten Horizontalreihe stehen die Anfänge der Bandengruppen der Hauptserie; in der mit B bezeichneten, die Anfänge der Bandengruppen einer ebenfalls stark hervortretenden zweiten Serie. Ferner heben sich noch die mit C bezeichneten Banden deutlich hervor. Zwischen diesen sind die übrigen Banden eingereiht. Die meisten sind in der Tabelle untergebracht bis auf einige sehr schwache, die größtenteils am Schlusse meiner Messung liegen.

Die Tabelle bestätigt sofort, daß eine gesetzmäßige Anordnung vorhanden ist. Die Differenz zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Gliedern ist in allen Gruppen ungefähr gleich, im Mittel etwa vier.

Auch bleiben für je zwei aufeinanderfolgende Gruppen die Diffe-

Tabelle 3.

A.	2977	41	2936	34	2902	33	2869	39	2830	35
	5		5		3		3		4	
	72	41	31	32	2899	33	66	40	26	35
	4		5		3		3			
	68	42	26	30	96	33	63		—	
	4		3		4		3		· 10 {	
	64	41	23	31	92	32	60		—	
	4		3		3		4			
B.	60	40	20	31	89	33	56	40	16	34
	4		4		4		4		4	
C.	56	40	16	31	85	33	52	40	12	34
	4		4		5		4		4	
	52	40	12	32	80	32	48	40	08	34
	4		4		4		4		4	
	48	40	08	32	76	32	44	40	04	35
	4		4		5		4		4	
	44	40	04	33	71	31	40	40	00	35
	4						3		3	
	40						37	40	2797	35
							4			
							33			

renzen zwischen ihren entsprechenden Gliedern ziemlich konstant. Nur scheint nach kürzeren Wellen hin diese Differenz abzunehmen.

In der folgenden Tabelle 4 finden sich die Schwingungszahlen als reziproke Werte der Wellenlängen. Sie bestätigen die gefundenen Gesetzmäßigkeiten in jeder Beziehung.

III. Untersuchungen über Anilinlösungen.

Versuche, die ich mit flüssigem Anilin unternahm, erwiesen sich als vollständig erfolglos, obwohl ich dazu eine möglichst dünne Schicht gebrauchte. Zwei Quarzplatten wurden mittels feiner Klemmschrauben festaufeinander gepreßt, nachdem vorher in die Mitte der einen ein Tropfen Anilin gebracht worden war. Wie sehr auch die Schichtdicke verringert wurde, so gelang es doch nicht, eine Aufnahme zu erhalten. Stets wurde sämtliches Licht stark absorbiert. Flüssiges Anilin ist zu diesen Versuchen überhaupt sehr schlecht geeignet. Seine große Empfindlichkeit gegen Luft und Licht lassen den Versuch unmöglich erscheinen.

Tabelle 3.

2795	38	2757	33	2724	30	2694	29	2665		—
4				4						
91		—		20		7 {—		8 {—		—
4				4						
87		12 {—		16	29	87	30	57	26	2632
5 {—		—		4 {—		6 {—		5 {—		6 {—
82	37	45	33	12	31	81	29	52	26	26
4		4		4		4		4		
78	37	41	33	08	31	77	29	48		—
4		3		3				4		
74	36	38	33	05		8 {—		44		—
5		5		5				4		
69	36	33	33	00	31	69	29	40		—
4		4		3						
65	36	29	32	2697						
3										
62										

Zum Schluß wurde noch der Einfluß der Konzentration der Lösungen auf die Absorption untersucht.

Es wurden alkoholische Lösungen von Anilin hergestellt, zu 50 %, 20 %, 10 % usw., dann $^1/_2$ %, $^1/_5$ %, $^1/_{10}$ %, $^1/_{20}$ %, $^1/_{50}$ %. Je nach ihrer Konzentration wurden die Lösungen in verschiedenen Dicken untersucht. Die ersteren wurden in kapillarer Schicht von etwa 0,01 mm untersucht, da sich auch hier noch enorme Absorption zeigte; die anderen in Schichten von 10 bis 1 mm. Es waren hier nur Absorptionsstreifen zu bemerken, die einzelnen Banden treten nicht hervor.

Es fand sich:

bei einer 50 % Lösung kontinuierliche Absorption von etwa λ 3039 nach den kürzeren Wellen hin;

bei einer 10 % Lösung Absorption von etwa λ 3002 bis λ 2680, dann wieder von etwa λ 2580 an;

bei einer 5 % Lösung Absorption von etwa λ 2965 bis λ 2680, dann wieder von λ 2580 an.

Tabelle 4.

3359,0	46,7	3405,7	40,1	3445,8	39,7	3485,5	48,0	3533,5	44,3
5,7		6,1		3,6		3,6		5,0	
64,7	47,1	11,8	37,6	49,4	39,7	89,1	49,4	38,5	44,4
4,5		5,8		3,6		3,7			
69,2	48,4	17,6	35,4	53,0	39,8	92,8		—	
4,6		3,5		4,8		3,7		12,6	
73,8	47,3	21,1	36,7	57,8	38,7	96,5		—	
4,5		3,5		3,6		4,9			
78,3	46,3	24,5	36,8	61,4	40,0	3501,4	49,7	51,1	43,4
4,6		4,8		4,8		4,9		5,0.	
82,9	46,4	29,3	36,9	66,2	40,1	06,3	49,7	56,1	43,6
4,6		4,7		6,0		4,9		5,1	
87,5	46,5	34,0	38,2	72,2	39,0	11,2	50,0	61,2	43,7
4,6		4,7		4,8		4,9		5,1	
92,1	46,6	38,7	38,3	77,0	39,1	16,1	50,2	66,3	45,1
4,6		4,8		6,1		5,0		5,1	
96,7	46,8	43,5	39,6	83,1	38,0	21,1	50,3	71,4	45,2
4,6						3,7		3,8	
3401,3						24,8	50,4	75,2	45,3
						5,0			
						29,8			

Bei den folgenden hier angeführten Versuchen wurde meistens eine Schichtdicke von 3 mm genommen.

Es fand sich:

bei einer $^1/_2$ $^0/_0$ Lösung Absorption von λ 3012 bis etwa λ 2680;

bei einer $^1/_{10}$ $^0/_0$ Lösung von etwa λ 2996 bis λ 2680;

bei einer $^1/_{20}$ $^0/_0$ Lösung von etwa λ 2951 bis λ 2680;

bei einer $^1/_{50}$ $^0/_0$ Lösung von etwa λ 2905 bis λ 2680, dann wieder von λ 2580 an kontinuierliche Absorption.

Die Absorptionsstreifen verbreitern sich deutlich mit wachsender Konzentration nach den längeren Wellen hin.

Äußerst auffallend und interessant ist es, daß von etwa λ 2680 an bis λ 2580 die Absorption plötzlich unterbrochen wird. Daß an dieser Stelle beim Flüssigkeitsspektrum keine Absorption eintritt, während beim Dampfspektrum sich an dieser Stelle noch viele Banden finden, läßt vielleicht darauf schließen, daß das Absorptionsspektrum der Lösung ein anderes als das des Dampfes ist.

Tabelle 4.

3577,8	49,3	3627,1	43,9	3671,0	40,9	3711,9	40,4	3752,3		—
5,1				5,4						
82,9		{ —		76,4		9,7 { —		11,4 { —		—
5,1				5,4						
88,0		15,8 { —		81,8	39,8	21,6	42,1	63,7	35,6	3799,3
6,5 { —		{ —		5,5 { —		8,3 { —		6,9 { —		8,7 { —
94,5	48,4	42,9	44,4	87,3	42,6	29,9	40,7	70,6	37,4	3808,0
5,2		5,4		5,4		5,6		5,8		
99,7	48,6	48,3	44,4	92,7	42,8	35,5	40,9	76,4		—
5,2		4,0		4,1				5,7		
3604,9	47,4	52,3	44,5	96,8		11,1 { —		82,1		—
6,5		6,6		6,9				5,7		
11,4	47,5	58,9	44,8	3703,7	42,9	46,6	41,0	87,8		—
5,2		5,4		4,1						
16,6	47,7	64,3	43,5	07,8		—				
3,9										
20,5										

Die gewaltigen Intervalle der Flüssigkeitsaufnahmen mit den Dampfbanden zu vergleichen, hat natürlich keinen Wert.

Frühere Messungen über flüssiges Anilin liegen vor von Hartley und Huntington (Phil. Trans. of the Royal Soc. of London, 170, I, 1879, pag. 257—274) sowie von Pauer (l. c.). Hartley und Huntington fanden Absorption von λ 285 bis 274 und von λ 240 bis 232.

Pauer hat je nach der Konzentration Absorption gemessen von λ 315, λ 310, λ 308 und λ 298 bis λ 268.

Die Ergebnisse von Pauer stimmen mit den meinen ziemlich überein; nur hat er eine dickere Schicht (1 cm) benutzt, weshalb seine Absorptionsstreifen viel weiter nach Rot liegen.

Es ist mir am Schlusse meiner Arbeit eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir während der Ausführung dieser Arbeit immer zur Seite gestanden hat.

Ebenso sei mir gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. L. Grebe für seine unermüdliche Hilfe zu danken.

Ich weise noch auf die Wiedergaben meiner Aufnahmen hin (siehe Tafel VI):

1. Anilindampf bei 45° C.
2. „ „ 50° C.
3. „ „ 60° C.
4. Anilinlösung in Alkohol (5 %).
5. „ „ „ (1/2 %).

Über die Verwendung von Kinoobjektiven für Spektrographen.

Von Karl Schaum.

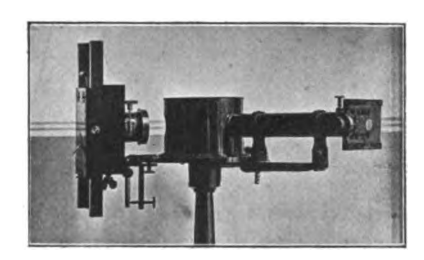
Mit 1 Figur.

Im Interesse gründlicher Erforschung der allaktinen Strahlung ist eine eingehende spektroskopische Untersuchung der Chemilumineszenz usw. notwendig; in vielen Fällen sind aber die Strahlungsphänomene so schwach, daß bei Verwendung der gewöhnlichen Spektrographen auch bei noch so ausgedehnter Exposition der Schwellenwert der Platte überhaupt nicht überschritten wird, oder daß die dazu erforderlichen Belichtungszeiten einen zu kostspieligen Aufwand an Material bedingen. Man muß also für derartige Untersuchungen ganz besonders lichtstarke Spektralvorrichtungen konstruieren.

Da es sich bei den in Frage stehenden Phänomenen fast ausschließlich um Strahlungsquellen von relativ großer Flächenausdehnung handelt, kommt eine Erhöhung der Lichtausbeute durch Verwendung

eines Kondensors vor dem Spalt nicht in Betracht; vielmehr muß der eigentliche Spektrograph ein möglichst lichtstarker sein, d. h. wir müssen die relative Öffnung von Kollimator und Objektiv möglichst groß machen. Da man an gewisse Grenzen für die Dimensionen der Linsen bzw. Prismen gebunden ist, muß man also sehr kurzbrennweitige Systeme wählen. Ich kann für derartige Spektrographen, speziell für die Kamera, die für Serienaufnahmen konstruierten, nicht teuren Kinoobjektive empfehlen, deren relative Öffnung bis ca. 1 : 2 heraufgeht.

Es ist die Frage, welchen Einfluß die Verwendung sehr kurzbrennweitiger Systeme auf die Eigenschaften des Spektrums hat. Wie aus den Formeln von Schuster und Wadsworth hervorgeht, ist die Reinheit des Spektrums bei einem bestimmten Prisma in Minimumstellung bei gleichbleibender Spaltweite und Bündelbreite unabhängig von der Brennweite des abbildenden Systems, aber abhängig von der des Kollimators. Man würde also in erster Linie daran denken, die Erhöhung der Lichtausbeute durch Verwendung eines sehr kurzbrennweitigen Kameraobjektivs zu erreichen. Die optische Reinheit wird aber nun in außerordentlich hohem Maße durch das mangelhafte Auflösungsvermögen der Platte beeinträchtigt. Eine helle oder eine dunkle Linie wird bekanntlich nur dann gut abgebildet, wenn ihre Bildbreite mindestens



gleich dem dreifachen Durchmesser des Bromsilberkorns ist; diese Größe würde für die gewöhnlichen Emulsionen etwa 0,009 mm betragen; da wir bei Verwendung eines Objektivs von 6 cm Brennweite ein Spektrum erhielten, dessen lineare Größe zwischen 389 und 588 $\mu\mu$ etwa 3 mm betrug, würden also durchschnittlich Linien von der Wellenlängendifferenz 0,6 $\mu\mu$ getrennt werden. Trotz dieser erheblichen Unreinheit, die natürlich durch feinkörnige hochempfindliche Emulsionen wesentlich herabgesetzt werden kann, ist die Vorrichtung zum Studium aller Lumineszenzphänomene, die Bänder kontinuierlichen Charakters liefern, sowie zur Identifizierung von Linienspektren — also für wohl fast alle in Betracht kommenden Fälle schwacher Leuchterscheinungen — ausreichend.

Wegen der großen photographischen Unreinheit kann man in diesen Fällen ohne Verschlechterung der Abbildungsverhältnisse auch die Brennweite des Kollimators beträchtlich herabsetzen und dadurch eine weitere Erhöhung der Lichtökonomie bewirken.

Das Kinoobjektiv kann nun auch in Verbindung mit einem Serienapparat zur Untersuchung der zeitlichen Änderungen eines Spektrums Verwendung finden.

Mit Hilfe einer kleinen Kamera, deren Gestalt und Befestigung an einem gewöhnlichen Spektralapparat die umstehende Figur zeigt, hat Herr W. Hornschu[1]) eine Reihe von Lumineszenzspektren mittels orthochromatischer Agfa-Platten aufgenommen, die im folgenden beschrieben sind. Da uns ein Präzisionsapparat zur Ausmessung der Spektrogramme bzw. ein Hartmannscher Schwärzungsmesser nicht zur Verfügung stand, sollen die Resultate weniger die betreffenden Spektren charakterisieren, als die Brauchbarkeit der Apparatur zeigen. Anfang und Ende der Bänder sind durch gewöhnlichen, Maxima durch fetten, Minima durch schrägen Druck, Abfall vor bzw. Anstieg nach einem Minimum durch eingeklammerte Zahlen bezeichnet.

Chemilumineszenz. Ozonleuchten bei der Oxydation des Pyrogallols. Ein mit alkalischer Lösung von Pyrogallol getränkter Wattebausch wurde vor dem Spalt einem kräftigen Ozonstrahl ausgesetzt und nach einigen Sekunden durch einen frisch präparierten ersetzt.

Expositionszeit 22 Stunden. 441, **459**, 476.

Radiolumineszenz.

$KNaPtCy_4$	Expositionszeit	24	Stunden.	554, **567**, 579.
$KLiPtCy_4$	„	24	„	555, **576**, 597.
Rb_2PtCy_4	„	24	„	460, **476**, 485.
$LiRbPtCy_4$	„	20	„	540, **559**, 582.
$CaPtCy_4$	„	12	„	477, **490**, 517.
$BaPtCy_4$ [2])	„	6	„	543, — 604. (Maximum sehr breit.)
Diamant	„	10	„	Anfang undeutlich **403**, (406),

412, (416), *417*, (420 sehr steiler Anstieg) [Maximum nicht erkennbar] (499), *512*, (535), **551**, 573.

Kathodolumineszenz.

Kalkspat während der Bestrahlung, Expositionszeit 5 Minuten; feines Band bei **578**.
„ im Stadium schwachen Nachleuchtens; „ 6 Std., breit. Band 567, **578**, 588.

Phosphoreszenz.

Balmainsche Leuchtfarbe im Stad. stark. Leuchtens, Expositionszeit 40 Min., 432, **444**, 457.
„ „ „ „ schwach. Nachleuchtens, „ 2 Stunden, Band verbreitert und verwaschen.

Sidotsche Blende im Stadium starken Leuchtens, Expositionszeit 40 Min., 547, **565**, 580.
„ „ „ „ schwach. Nachleuchtens, „ 2 Stunden, Band verbreitert und verwaschen.

Versuche mit $BaPtCy_4$ haben ergeben, daß die Lage der Bänder von der Art der Erregung unabhängig ist. — Im Stadium des Nachleuchtens erscheinen die Bänder weniger scharf begrenzt und auch etwas verbreitert.

Zum Vergleich sei mitgeteilt, daß mittels eines Objektivs vom Öffnungsverhältnis 1 : 7 auch bei 10 stündiger Exposition der Balmainschen Leuchtfarbe bzw. der Sidotschen Blende im Stadium starken Leuchtens kein Spektrogramm zu erhalten war.

Ich hoffe, das Studium der Lumineszenzerscheinungen mittels eines mit Quarz-Steinsalz-Achromaten vom Öffnungsverhältnis ca. 1 : 2 versehenen Spektrographen aufnehmen zu können.

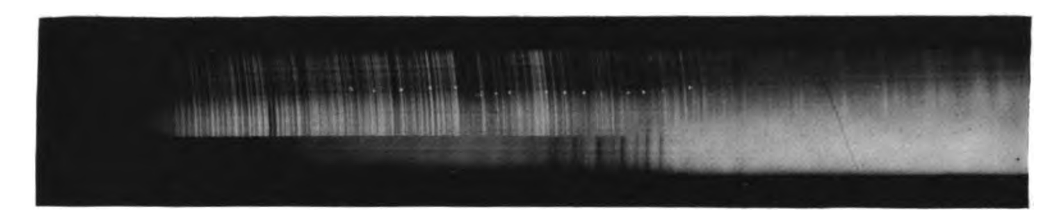
Marburg i. H., Physikalisches Institut 1908.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut 1911.

---

[1]) Marburger Dissert. 1908. — [2]) Ein Handelspräparat (Röntgenschirm) ergab merkwürdigerweise ein Band mit zwei Maxima: 494, **515**, **544**, 560.

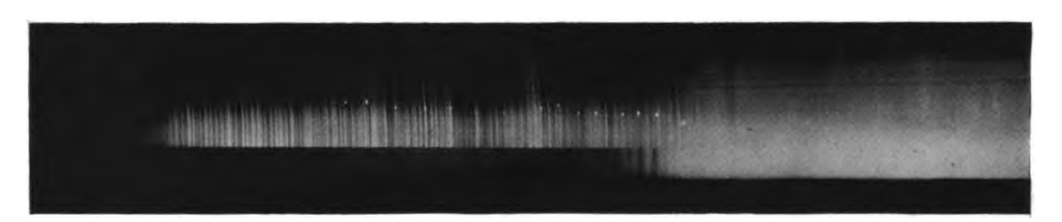
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



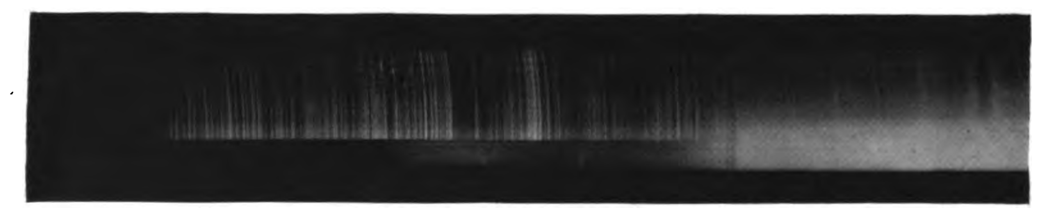
1. Anilindampf bei 45° C.



2. Anilindampf bei 50° C.



3. Anilindampf bei 60° C.



4. Anilinlösung in Alkohol (5%).

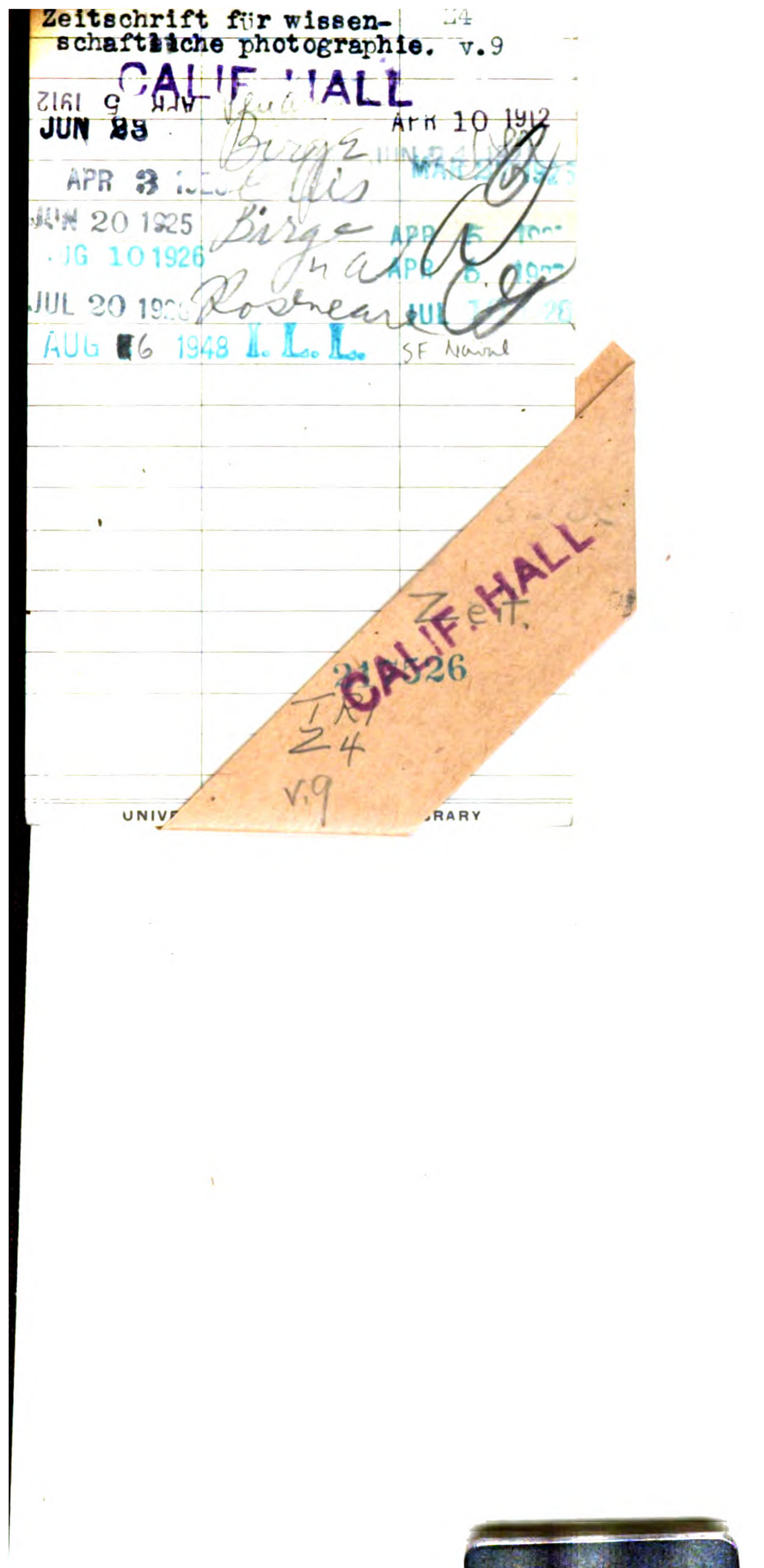


5. Anilinlösung in Alkohol (½%).

Hermann Koch.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

A6


Zeitschrift für wissen-
schaftliche photographie. v.9
CALIF. HALL
APR 10 1912
JUN 20 1925
AUG 10 1926
JUL 20 1926
AUG 6 1948 I. L. L.
SF Naval
CALIF. HALL
UNIV
RARY

[redacted]

